

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + Make non-commercial use of the files We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + Maintain attribution The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + Keep it legal Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

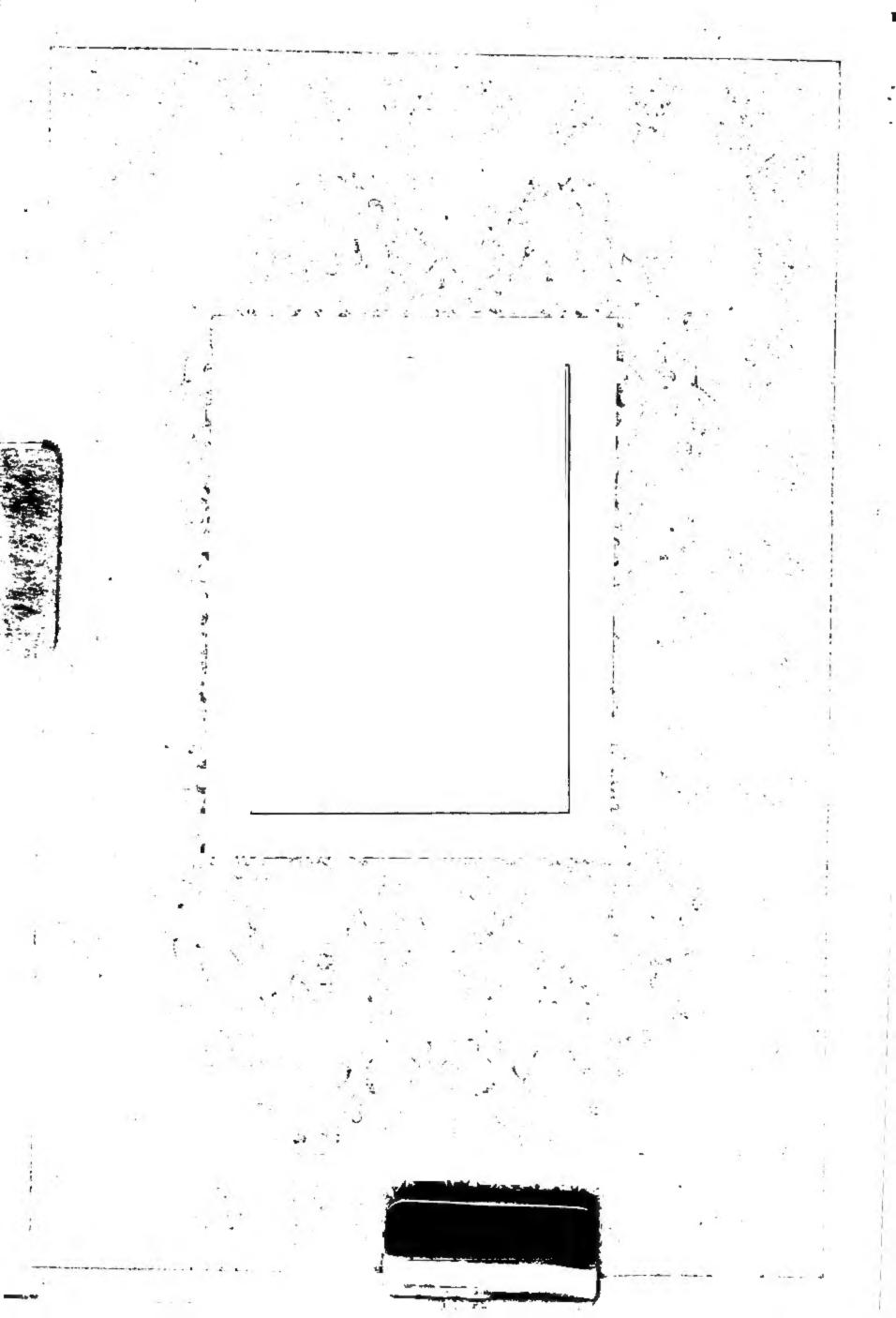
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + Keine automatisierten Abfragen Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + Beibehaltung von Google-Markenelementen Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter http://books.google.com/durchsuchen.



:

! !

::::

Science Library

5
585
K78

Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe.

Praktisches Handbuch

VOL

Dr. J. König,

o. Hon.-Professor der Kgl. Akademie und Vorsteher der landwirtschaftlichen Versuchs-Station in Münster i. W.

Zweite, neubearbeitete Auflage.



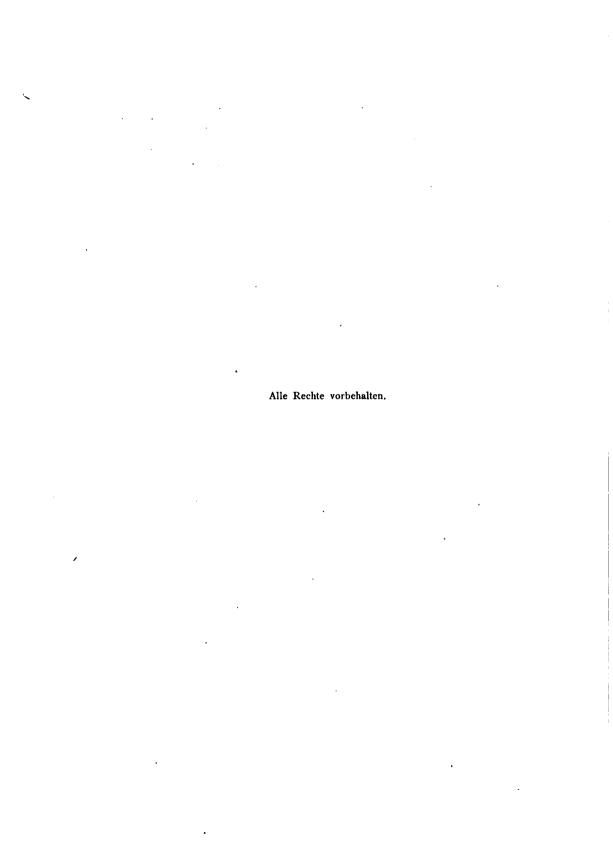
Mit 248 Textabbildungen und einer farbigen Tafel.

BERLIN.

VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY.

Yering für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen. SW., Hedemannstrasse 10.

1898.



Vorrede.

Wie Druck und Format, so haben auch viele Kapitel dieses Handbuches gegen die erste Auflage eine vollständige Umänderung erfahren. Es sind dies die Kapitel über diejenigen Untersuchungs-Gegenstände, für welche entweder seitens des Verbandes der Vorstände der landw. Versuchs-Stationen i. D. R. oder der unter dem Vorsitz des Kaiserl. Gesundheitsamtes tagenden Kommission für Untersuchung der Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände besondere Vereinbarungen getroffen worden sind bezw. werden. Letztere sind stets in erster Linie bis in die neueste Zeit berücksichtigt worden.

Auch bei den anderen Kapiteln sind die Fortschritte auf den Gebieten, sowie die Verbesserungsvorschläge, welche mir von Fachgenossen auf Rundfrage bereitwilligst gemacht worden sind, eingehend verwertet.

Um den Umfang des Handbuches nicht unnötiger Weise zu vergrössern, habe ich die Beschreibung mancher Methoden in der ersten Auflage, wie z. B. die Bestimmung der Durchlüftigkeit des Bodens auf dem Felde, die titrimetrische Bestimmung des Harnstoffes, die Stickstoff-Bestimmung nach Dumas und Will-Varrentrapp u. A., die kaum mehr in den Laboratorien angewendet werden, ganz fallen lassen.

Von einigen Fachgenossen ist vorgeschlagen worden, das Handbuch noch um einige Kapitel, z. B. für Untersuchung von "Eiern" und "Gespinstfasern" zu erweitern. Ich glaubte diesen Vorschlägen einstweilen nicht nachkommen zu sollen, weil einerseits bei den genannten Gegenständen mit den Hilfsmitteln der Chemie bis jetzt nicht viel anzufangen ist, andererseits wie bei Gespinstfasern eine erschöpfende Darlegung der mikroskopischen Untersuchung viel Raum einnimmt und diese Untersuchung für gewöhnlich in den Laboratorien, für welche das Handbuch bestimmt ist, nur verhältnismässig wenig ausgeübt zu werden pflegt.

Bei der Neubearbeitung haben mich die Assistenten der Versuchs-Station Dr. A. Bömer, Dr. R. Grossmann und besonders der I. Assistent Dr. E. Haselhoff, der die Kapitel: Untersuchung von Boden, Mergel, Thon, Stallmist, Düngemitteln, Pflanzenasche, Schmutzwasser und Sämereien selbständig übernommen hat, aufs eifrigste unterstützt.

Dank dieser erfolgreichen Unterstützung konnte die Drucklegung des vielfach schon entbehrten Handbuches schnell gefördert werden. Ich gebe mich der Hoffnung hin, dass das Handbuch in der neuen Form und Verbesserung den Laboratorien für angewandte Chemie auch fernerhin gute Dienste leisten wird.

Münster, Neujahr 1898.

Der Verfasser.

Inhalt.

	Seite
Untersuchung von Boden	1
A. Untersuchung der Mineral-Böden	1
Vorarbeiten für die Bodenuntersuchung	4
Die mechanische Analyse des Bodens	5
I. Körnung mit dem Siebe	6
II. Schlämmanalyse	7
1. Der Kühn'sche Schlämmcylinder	
2. Der Kühn-Wagner'sche Schlämmcylinder	9
3. Einfache Schlämmmethode	9
4. Der Schöne'sche Apparat	10
Die chemische Analyse des Bodens	
I. Bestimmung der Boden-Konstituenten	
1. Bestimmung des hygroskopischen oder mechanisch absorbierten Wassers	15
2. Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers (bezw. Glühverlustes)	15
2. Destimating des chemisch gebundenen wassers (bezw. Glunverfüstes) .	15
3. Bestimmung des Humus	15 15
a) Bestimmung des Humus durch Liementaranalyse	19
b) Bestimmung des Humus durch Chromsäure bezw. saures chromsaures	
Kalium	16
4. Bestimmung der kohlensauren Erden	17
a) Bestimmung der Kohlensäure	17
b) Bestimmung der kohlensauren Erden durch Auskochen mit	
Ammoniumnitrat	- 17
5. Bestimmung des Gipses	18
5. Bestimmung des Gipses	18
7. Bestimmung des Thones	20
a) Durch mechanische Analyse	20
b) Durch chemische Analyse	20
8. Bestimmung des Sandes (Quarz + Silikate)	22
a) Bestimmung des Gesamtgehaltes	22
 a) Bestimmung des Gesamtgehaltes b) Petrographische Bestimmung der gröberen Gemengteile des Sandes 	22
II. Die Bestimmung der einzelnen chemischen Elemente bezw. Pflauzennährstoffe	23
1. Behandlung des Bodens mit schwachen Säuren	24
a) Mit kohlensäurehaltigem Wasser	24
b) Behandlung des Bodens mit kalter konzentrierter Salzsäure	$\overline{24}$
c) Behandlung des Bodens mit heisser konzentrierter Salzsäure	25
Untersuchung der sauren Lösungen	
α) Bestimmung der gelösten Kieselsäure	
β) Bestimmung von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure	26
Destimining von Eisendryg, Indierde und Indeputisatie	28
7) Bestimmung des Mangans	29
O) Destinating des Naixes	29
E) Bestimmung der Magnesia	
5) Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien	90
2. Aufschliessung des Rückstandes von der Behandlung mit heisser kon-	20
zentrierter Salzsäure durch konzentrierte Schwefelsäure	32 32
a) Bestimmung der aufgeschlossenen Kieselsäure	
b) Bestimmung der aufgeschlossenen Basen	33

	Seite
3. Aufschliessung des von der Behandlung mit Schwefelsäure und Natrium-	
karbonat verbleibenden Rückstandes durch Flusssäure	33
4 Restimmung des Quarzes	36
4. Bestimmung des Quarzes	37
1 Restimming des Hinnis	37
1. Bestimmung des Humus	38
2. Destimining der Komensaute	
5. Destinating der Gesamtmenge des Suckstons	39
a) Nach Kjeldahl	39
b) Nach der Natronkalk-Methode	39
4. Bestimmung des Ammoniaks	39
5. Bestimmung der Salpetersäure	40
6. Bestimmung des Chlors bezw. Kochsalzes	41
7 Restimmung des Schwefels	41
8. Bestimmung des Eisenoxyduls	43
9. Bestimmung von Kupfer und Blei	44
10. Bestimmung von Zink	44
10. Bestimmung von Zink	45
1. Bestimmung des specifischen Gewichtes des Bodens	45
9. Bestimmung des specimenten (rewientes des bouens	
2. Bestimmung des absoluten oder Volum-Gewichtes des Bodens	46
3. Bestimmung des scheinbaren specifischen Gewichtes des Bodens	47
 4. Bestimmung der Porosität des Bodens	47
5. Bestimmung der Absorptionsgrösse des Bodens gegen $^{1}/_{10}$ bezw. $^{1}/_{100}$ Normal-	
lösungen der wichtigeren Pflanzennährstoffe	48
6. Bestimmung des Absorptions-Koëfficienten nach Knop (Verhalten des	
Bodens gegen eine Lösung von Chlorammonium)	51
7. Bestimmung der wasserfassenden Kraft oder der Wasser-Kapacität des	
Bodens	51
8. Bestimmung des Wasser-Aufsaugungsvermögens (Kapillaranziehung)	56
9. Bestimmung der Verdunstungsfähigkeit des Bodens	57
10. Bestimmung der Filtrationsfähigkeit des Bodens	59
10. Destinating der Fittationslanigaeit des Dodens	
11. Bestimmung der Absorptionsfähigkeit für Wasserdampf	61
12 Bestimmung der Absorptionsfähigkeit für Sanerstoff der atmosphärischen	
Luft	63
13. Bestimmung der Durchlüftbarkeit des Bodens	63
14. Bestimmung der Wärmeabsorption des Bodens	64
14. Bestimmung der Wärmeabsorption des Bodens	65
16. Bestimmung der Kohäsion und Adhäsion des Bodens	65
V. Zusammenstellung der Resultate der Boden-Untersuchung	66
VI. Anhaltspunkte für die Beurteilung der Güte eines Bodens nach den Resul-	
taten der Analyse	68
taten der Analyse	69
2. Der Gehalt des Bodens an Humus und dessen Beschaffenheit	70
2. Der Gehalt en bedens an Humus und dessen Deschanement	70
3. Der Gehalt an kohlensauren Erden	70
4. Der Genalt an Stickston, Phosphorsaure und Kail	10
5. Bestimmung der im absorbierten Zustande in der Ackererde vorhandenen	=-
Nährstoffe (Kali, Kalk, Magnesia)	72
6. Die wasserhaltende Kraft (oder die Wärmekapacität) des Bodens	72
7. Das Wasseraufsaugungsvermögen (die Kapillaranziehung) des Bodens	72
8. Bestimmung der organischen Substanz der "matière noire" (Schwarzstoffes)	
von L. Grandeau	73
9. Ermittelung der assimilierbaren Nährstoffe (der Fruchtbarkeit des Bodens	
aus dem Gehalte der in demselben gewachsenen Pflanzen an Nährstoffen)	73
10. Schädliche Bestandteile des Bodens	76
B. Untersuchung der Moorböden	78
I Prohanghma	78
I. Probenshme	10
rustiuntion zur enthänine von moorproven venuis chemischer und physi-	50
Kanscher Untersuchung	79
II. Vorbereitung zur Analyse und physikalische Untersuchung	79
III. Chemische Untersuchung	82
1. Die Trockensubstanzbestimmung	83
9 Vereschung	83

Inhalt.	VII
---------	-----

0.70	Seit
3. Bestimmung einzelner Bestandteile IV. Berechnung der Analyse und Verwertung derselben zur Beurteilung	. 84
iv. Berechnung der Analyse und Verwertung derselben zur Beurteilung	der
Güte eines Moorbodens. V. Untersuchung der Materialien zur Bedeckung des Moorbodens bei der An	87
v. Untersuchung der Materialien zur Bedeckung des Moorbodens bei der An	lage
von Deckkulturen nach Kimpau's System ("Dammkultur")	81
a) Qualitativer Nachweis der offanzenschädlichen Stoffe	91
b) Quantitative Bestimmung der """""""""""""""""""""""""""""""""""""	92
Untersuchung von Gesteinen und deren Verwitterungsprodukten	98
1. Aufschliessung mit kohlensaurem Kalium-Natrium	93
2. Aufschliessung mit Flusssäure	98
 Aufschliessung mit Flusssäure Aufschliessung mit kohlensaurem Baryum oder Baryumhydroxyd, Salzsäure 	etc. 93
4. Aufschliessung mit Borsäure	94
5. Bestimmung des Quarzgehaltes	94
6. Bestimmung der kohlensauren Verbindungen	95
7. Bestimmung der Schwefelverbindungen	98
8. Bestimmung des Eisenoxyduls	95
9. Bestimmung der Verwitterbarkeit	96
Mergel und Kalksteine	97
Strontianit	100
Thone	109
1. Der Kaolin oder die Porzellanerde	. 102
2. Die plastischen Thone	104
3. Die Ziegelerde	104
Kalk, Cement	107
Gebrannter Kalk	107
1. Bestimmung des Wassers	107
2. Bestimmung der Kohlensäure	108
3. Vollständige Analyse	108
4. Schnelle Qualitäts-Bestimmung	108
Cement oder Wasserkalk	109
1. Puzzolan-Cemente	109
2. Roman-Cemente	109
3. Portland-Cement	110
Die chemische Untersuchung des Roman- und Portland-Cementes	111
Chemisch-physikalische Prüfung	112
Physikalische Prüfung	112
4. Gemischte Cemente	115
Tierische Entleerungen und Stallmist	114
Tierische Entleerungen in frischem Zustande	114
I. Harn	114
II. Kot	119
II. Kot	121
A. Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit	123
B. Untersuchung des festen Anteiles	125
C. Berechnung der Resultate auf ursprünglichen Stallmist	125
1. Gesamtwassergehalt	125
2. Andere Bestandteile	126
D. Jauche	128
Ringtreu- und Konservierungsmittel für Stallmist	128
I. Einstreumittel, Stroh, Torfstreu etc	128
I. Einstreumittel, Stroh, Torfstreu etc	129
2. Bestimmung des Wasseraufsaugungsvermögens	129
3. Bestimmung des Stickstoffs	130
4. Bestimmung der Asche und des Sandes	130
5. Zur Beurteilung der Einstreumittel	130
II Konservierungsmittel für Stallmist	131
Känstliche Düngemittel	132
Künstliche Düngemittel Allgemeine Untersuchungsmethoden	132
A. Stickstoffbestimmung	132
	106
T Gesamtstickstoff nach Kieldahl	132
I. Gesamtstickstoff nach Kjeldahl 1. Für salpetersäurefreie oder salpetersäurearme Stoffe	

	Seite
2. Salpetersäurehaltige Stoffe bezw. Salpeter	134
a) Das Verfahren von M. Jodlbauer	135
b) Das Verfahren von O. Förster	135
II. Ammoniak-Stickstoff	136
1. Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd	138
2. Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak	139
3. Bestimmung der Salpetersäure nach Jodibauer und U. Förster	141
4. Bestimmung der Salpetersäure mit dem Nitrometer	141
B. Phosphorsäure bestimmung	142
1. Wasseriosiiche Fhosphorsaure	142
2. Unlösliche Phosphorsäure	140
3. Citratlösliche Phosphorsäure	140
5. Bestimmung der an Eisenoxyd + Thonerde gebundenen Phosphorsäure .	151
C. Kalihastimmung	151
C. Kalibestimmung	152
Die Vorbereitung der Proben im Laboratorium	152
Untersuchung der einzelnen Düngemittel	
Untersuchung der einzelnen Düngemittel	200
Fischguano	153
Fischguano	153
2. Phosphorsäure	154
3. Asche, Sand und Feuchtigkeit	154
II. Knochenmehl	154
1. Stickstoff	154
2. Asche und Sand	154
3. Phosphorsäure	154
4. Feuchtigkeit	154
5. Haut- und hornartige Stoffe	155
6 Keinheit	155
7. Was ist Knochenmehl?	155
III. Peruguano	156
a) Roher Peruguano	156
1. Gesamtstickston	156
2. Ammoniak-Stickstoff	156
5. Saipetersaure-Stickston	156
4. Phosphorsäure	157 157
6. Oxalsäure	157
7. Feuchtigkeit	157
8. Asche und Sand	150
9. Prüfung auf Echtheit	158
b) Aufgeschlossener Peruguano	159
1. Stickstoff	159
2. Lösliche Phosphorsäure	159
3. Kali und sonstige Bestandteile	159
IV. Baker-, Malden-, Mejillones-Guano	159
1. Stickstoff	159
2. Phosphorsäure	159
2. Phosphorsäure	159
V. Knochenkohle, Knochenasche u. s. w	159
1. Phosphorsäure	159
2. Fenchtigkeit	159
3. Kohlensäure und Ätzkalk	160
4. Schwefelsäure und Salzsäure	160
VI. Thomasphosphatmehl	160
1. Gesamt-Phosphorsäure	160
2. Citratlösliche Phosphorsäure	161
Die Darstellung der Lösungen	161
Ausführung der Methode	162

IX

						•					Seit	æ
3. Kieselsäure, Mangan, Ei	isen.	Kalk	. Ma	gnesi	a. I	Kohl	ensäure.	Sch	wefe	1.		
4. Specifisches Gewicht.											. 16	4
5. Feinmehl			•								. 16	4
5. Feinmehl	unge	n de	5 Th	omasp	hos	phat	mehles				. 16	5
VII. Phosphorite, Apatite, Copro 1. Phosphorsäure	lithe	etc.									. 16	7
1. Phosphorsäure											. 16	7
2. Kohlensäure										•	. 16	7
3. Feuchtigkeit					•						. 16	7
VIII. Präcipitierte Phosphate . 1. Gesamtphosphorsäure .			•					•		•	. 16	7
1. Gesamtphosphorsäure.	:		•		•			•		•	. 16	7
2. Citratlösliche Phosphors 3. Bestimmung der an Eis	aure		m	 Laman		 		TOL	 		. 16 e 16	
4. Bestimmung der an Eis	enox	ya u	ea r	попег	ue į	gebu	nuenen	PHOE	pnor	RHUI	.e 10	0
Präcipitat	211 SP1 (69 111	Zu F	utteru	rmRe	ZWE	CWCH SR	AGIM	епис	пис	ш . 16	a
IX. Superphosphate		٠.	•	• •	•	• •		•	• •	•	17	
1. Stickstoff	: :	• •	•	· ·		· ·		•	: :	•	17	î
2. Lösliche Phosphorsäure	: :	: :		: :	•	: :			: :		. 17	$\hat{2}$
3. Citratlösliche Phosphors	äure										. 17	2
3. Citratlösliche Phosphors 4. Gesamtphosphorsäure.					Ţ,						. 17	3
o. Feuchtigkeit											. 17	3
X. Salpeter											. 17	3
a) Chilisalpeter (Natronsalpete	er) .										. 17	3
1. Stickstoff			•							•	. 17	3
2. Feuchtigkeit	٠		•				• . •			•	. 17	3
3. Sand und organische St	one		•		•	• •		• •		•	. 17	3
4. Schweießaure	• •	•	•	• •	•		• •	• •	• •	٠.	. 17	3
5. Chlor		•	•	• •	•					•	. 17	
7 Netron		• •	•		•		• •			•	17	ī
7. Natron	nno	von 1	Perci	lorat	im	Sal	neter	•		•	. 17	ī
b) Kalisalpeter	Б									:	. 17	5
b) Kalisalpeter	res A	mmo	n.					: :	: :		. 17	
1. Stickstoff											. 17	6
2. Feuchtigkeit											. 17	
3. Prüfung auf Rhodanver	bind [*]	ungei	a.								. 17	
XII. Superphosphatgips, Phospha	ıtgip	s und	l Gij	PS .						•	. 17	
1. Freie Phosphorsäure .					•					٠	. 17	
2. Lösliche Phosphorsäure		•			•					•	. 17	17
3. Unlösliche Phosphorsäus	re.			• •	•			• •		•	. 17	77
4. Schwefelsäure, Kalk un	u M	rR II GE	. 251	• •	•	• •	• •	• •		•	. 17	. (17
 5. Sand und Unlösliches. 6. Feuchtigkeit 		•			•			• •		•	. 17	
XIII. Kalisalze, Kochsalz und Vi	ebee	lz.	•		•	•	•	• •		•	. 17	
1. Feuchtigkeit		- -		•	:		• •		•	•	. 17	18
2. Alkalien (Kali und Nat	ron)										. 17	78
3. Schwefelsäure						. :					. 17	19
3. Schwefelsäure 4. Chlor					. •						. 17	/9
5. Der in Säure unlösliche 6. Kalk und Magnesia	Rü	cksta	nd .								. 17	/9
6. Kalk und Magnesia .											. 17	/9
XIV. Dungergemische											. 17	(9
1. Stickstoff		•			•							
2. Phosphorsäure		•		• •	•					•	. 18	
3. Kali		•			•					•	. 18	
4. Feuchtigkeit Berechnung des Mindergeldw	orten	do-		romis	ام+	hei	Window	 rehel		•	. 18	
Massregeln für die Düngerko	ntrvj er reg	uer le	νuB	Remn	ıcı	nei	winger	Renai	υ.	•	. 18	
Pflanzenasche					•		• •		•	•	. 18	
Die Asche der Pflanzen, von t	ieria	chen	und	 Brei	nnsi	 toffe	n		•	•	. 18	-
I. Die Pflanzenasche											. 18	36
1. Die Vorbereitung											. 18	
2. Das Verbrennen											. 18	36

X Inhalt.

	1
3. Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Asche	
4. Bestimmung der Sauren in der durch verbrennen mit Natriumkarbonat	G
dargestellten Asche	•
6. Bestimmung der fertig gebildeten Schwefelsäure	•
II Dia Asaba Starffa	•
II. Die Asche tierischer Stoffe	•
bittametoffo	•
utterstoffe	•
A. Allgemeine Untersuchungsmethoden	•
A. Aligemeine Untersuchungsmetnoden	•
I. Bestimmung des Wassers bezw. der Trockensubstanz	•
II. Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen	
1. Rohprotein	•
2. Premiung der Stickstoffveroindungen	
3. Bestimmung der verdaulichen Stickstoffsubstanz bezw. des unverdaulichen	L
Nukleins	•
III. Bestimming des Fettes	•
1. Bestimmung des Kohiettes (bezw. Atherauszuges)	,
2. Bestimmung der freien Fettsäuren oder der Ranzigkeit des Fettes	
IV. Bestimmung der stickstofffreien Extraktstoffe bezw. der Kohlenhydrate	
1. Bestimmung der Gesamtmenge der in Wasser löslichen Stoffe	
2. Bestimmung einzelner Bestandteile des wässerigen Auszuges	
3. Bestimmung und Trennung der löslichen Kohlenhydrate	
a) Trennung der Dextrine von den Zuckerarten	
b) Bestimmung der einzelnen Zuckerarten	
c) Bestimmung der Dextrine	
4. Bestimmung der Stärke	
4. Bestimmung der Stärke	
6. Bestimmung der Pentosane	
V. Bestimmung der Rohfaser	
VI. Bestimmung der Asche	
B. Untersuchung der Futtermittel im besonderen	
I. Grün- und Rauhfutter	
1. Probenshme	
2. Zerkleinerung und Wasser-Bestimmung	
1. Probenahme	
II. Sauerfutter, Pressfutter (Ensilage), Schnitzel	
1. Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs	
2. Bestimmung der freien Säuren	
3 Restimming des Fettes	
3. Bestimmung des Fettes	
1 Bostimman del Wesser	
1. Bestimmung des Wassers	
2. Dur Destimining des Stickstons	
3. Bestimmung des Fettes	
4. Freie Säuren	
5. Zucker, Dextrin	
6. Rohfaser	
17 445040 - 1, 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1	
8. Alkohol	
9. Glycerin	
9. Glycerin	
1. Probenahme	
2. Bestimmung des Wassers	
3. Die Bestimmung der übrigen Bestandteile	
4. Specifisches Gewicht	
V. Ölsamen	
VI. Körner und Mehle der Cerealien und Leguminosen	
1 Nachwaie van Mutterkarn	
1. Nachweis von Mutterkorn	
4. Die zolltechnische Prüfung des Mehles	
a the voliteconscribe frilling des Menies	

Inhalt.

ΧI

	5. Bestimm 6. Bestimm	ung	Ġ	les .	Alka	loid	lgel	nalt	es	de	Lu	piner	1	ezw.	des	gif	tige	n
	Stoffes (Ölkuchen, Kle	ların		 	i.h.	•		:		i	 Crll-		•		•		•	٠
,	Vikuchen, Kie	ie u	uu •	unn.	испе	ge	MEI	DIIC	ne.	AU	imite		•		•		٠	•
	Mikroskopische	Un	tei	sucn	ung	aeı	rr	atte	rm	tte	٠	: •	•		•		•	•
J	Die Cerealien														•		•	٠
	Roggen .	•			•	•				•					•			
	Weizen .																	
	Gerste																	
	Hafer																	
	Reis																	
	Mais									-		•						-
	Buchweize	n .			-			-		-				4.			Ţ.	
	Kartoffelme				•	•		•	•	•	• •	• •	•	• •	•	•	•	٠
1	Die Legumino		m						-	-			•	• •	•		•	•
	Schotenerbe											٠.	•		•		•	•
	Saubohne .	ю.	•		•	•		•	•	•		٠.	•		•		•	•
					•	•		•	•	•			•		•	• •	•	•
	Linse	•	•		•	•		•	•	•	• •		٠		•		•	•
	Gelbe Lupi										• •		•		•		•	٠
	Sandwicke														•		•	•
	Sojabohne.	٠	: .	٠	. •	•		•	•								•	
	Rückstände de	r Ol	fat	rika	tion	•			-									•
	Leinsamen																	
	Rückstände	von	ιB	laps-	und	\mathbf{R}	übs	ensa	ıme	11								
	Winterraps																	
	Sommerrüb	sen																
	Kohlsaat .																	
	Erdnuss .							Ť	•	•					•		•	Ī
	Baumwolle				•	•	•	•	•	•	• •		•	• •	•	•	•	٠
	Sesamsame			-	•	•	•	•	•	•			•	• •	•	•	•	•
	Palmkerne		•		•	•	•	•	•	•			•	• •	•	•	•	•
	Kokosnuss		•		•	•	• •	•	•	•			•		•	•	•	•
		•	•		•	•		•	•	•		• •	•		•	•	•	٠
	Mohnsamen				•	•	• •	•	•	٠			•		•		•	٠
	Sonnenblun			e.	•	•		•	•				•				•	•
	Hanfsamen		•		•	•		•	•	•			•		•		•	•
	Nigersamer		•		•				•									•
	Ölmadie .																•	
	Leindotters	amei	1															
	Candlenuss																	
	Bucheckern	١.																
	Anis								-									
	Walnuss .		_	•			•	•	•			•	•	• •			-	
	Fenchel .	•	•		•			•	•	•			•		·			
	Kümmel .	•	•		•	•		•	•	•			•		•		•	:
	Olivenkerne		•		•	•		•	•	•			•		•		•	•
			•	• •	•	•		•	•	•			•		•	• •	•	•
,	Ricinussam		•		•	•		•	•	•			•		•		•	•
	Unkrautsamen		•		•	•		•	•	•			٠		•		•	•
	Hederichsa	men	•		•			•							•		•	٠
	Ackersenf.	_ •																
	Schwarzer																	
	Weisser Se	nf																
	Kornrade .																	
	Vogelmiere																	
	Wegerich .		-					•	•				•					
	Gemeiner 8	Sano		nnfar	. •	•		•	•	•			•	• •	•	•	•	•
	Ampferblät					h		•	•	•			•		•		•	•
				17.110	CELIC	h		•	•	•		٠.	•		•		•	•
	Hirtentäsch			• •	•	•		•	•	•	• •		٠		•		•	•
	Feld-Pfenni	gkre	ıut															٠
	Windenknö	· · ·	•															

	Seite
Ackerspörgel	. 317
Steinnuss	. 317
	. 318
Fleischfuttermehl	. 319
Fleischfuttermehl	. 320
Kartoffelpilz	. 320
	. 322
Getreiderost	. 324
Meltaupilz	. 325
	. 326
Schimmelpilze	. 327
Spaltpilze	. 330
Einige in verdorbenen Futtermitteln vorkommende tierische Schmarotzer .	. 332
Allgemeine Grundsätze für den Handel mit käuflichen Futtermitteln	. 334
Geldwertsberechnung der Futtermittel und Minderwertsberechnung bei Minder	
gehalt	. 336
gehalt	. 339
Untersuchung der Vollmilch	. 339
Vorbemerkungen	. 339
Untersuchungsmethoden für Milch	. 341
1. Bestimmung des specifisches Gewichtes	. 341
2. Bestimmung des Fettes der Milch	. 345
a) Das gewichtsanalystische Verfahren	. 345
b) Die aräometrische Fettbestimmungsmethode von Fr. Soxhlet	. 347
c) Die Centrifugalverfahren	. 350
d) Die refraktometrische Fettbestimmung nach Wollny	. 354
e) Verfahren zur annähernden Bestimmung des Fettes	
3. Bestimmung des Trockenrückstandes bezw. Wassers	. 357
4. Berechnung des Fett- bezw. Trockensubstanz-Gehaltes	. 357
5. Berechnung des specifischen Gewichtes der Trockensubstanz und de	3
Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz in der Milch	. 358
6. Bestimmung des Stickstoffs und der Stickstoffverbindungen der Milch	
	. 358
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs	. 358 . 358
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs	. 358 . 358 . 358
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs	. 358 . 358 . 359
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs	. 358 . 358 . 359 . 359
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs	. 358 . 358 . 359
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums	. 358 . 358 . 359 . 359
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch	. 358 . 358 . 359 . 359 . 360 . 361
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch	. 358 . 359 . 359 . 360 . 360 . 361 . 362
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel	. 358 . 359 . 359 . 360 . 360 . 361 . 362
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer	. 358 . 358 . 359 . 360 . 360 . 361 . 362 . 362
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch	. 358 . 358 . 359 . 359 . 360 . 361 . 362 . 362 . 362
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums	. 358 . 359 . 359 . 360 . 360 . 361 . 362 . 362 . 363
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch	. 358 . 359 . 359 . 360 . 360 . 361 . 362 . 362 . 362 . 363 . 363
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch	. 358 . 359 . 359 . 360 . 360 . 361 . 362 . 362 . 363 . 363 . 364
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch	. 358 . 359 . 359 . 360 . 360 . 361 . 362 . 362 . 363 . 363 . 364 . 365 . 365
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von Soxhlet und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch 15. Nachweis von Bakterienkeimen in der Milch	. 358 . 358 . 359 . 359 . 360 . 361 . 362 . 362 . 363 . 363 . 365 . 365 . 365
a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch 15. Nachweis von Bakterienkeimen in der Milch 16. Nachweis von Konservierungsmitteln	. 358 . 358 . 359 . 359 . 360 . 361 . 362 . 362 . 363 . 363 . 365 . 365 . 366 . 366
a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch 15. Nachweis von Bakterienkeimen in der Milch 16. Nachweis von Konservierungsmitteln 17. Anhaltspunkte für die Beurteilung	. 358 . 358 . 359 . 359 . 360 . 361 . 362 . 362 . 362 . 363 . 364 . 365 . 365 . 365 . 366
a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch 15. Nachweis von Bakterienkeimen in der Milch 16. Nachweis von Konservierungsmitteln 17. Anhaltspunkte für die Beurteilung	. 358 . 358 . 359 . 359 . 360 . 361 . 362 . 362 . 363 . 364 . 365 . 365 . 365 . 366 . 366
a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch 15. Nachweis von Bakterienkeimen in der Milch 16. Nachweis von Konservierungsmitteln 17. Anhaltspunkte für die Beurteilung 18. Die Stallprobe 19. Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades	. 358 . 358 . 359 . 359 . 360 . 361 . 362 . 362 . 363 . 364 . 365 . 365 . 366 . 366 . 367 . 368
a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch 15. Nachweis von Bakterienkeimen in der Milch 16. Nachweis von Konservierungsmitteln 17. Anhaltspunkte für die Beurteilung 18. Die Stallprobe 19. Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades	. 358 . 358 . 359 . 359 . 360 . 361 . 362 . 362 . 363 . 364 . 365 . 366 . 366 . 366 . 366 . 368 . 368
a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von Soxhlet und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch 15. Nachweis von Bakterienkeimen in der Milch 16. Nachweis von Konservierungsmitteln 17. Anhaltspunkte für die Beurteilung 18. Die Stallprobe 19. Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades 20. Die Marktkontrolle 21. Allgemeine Massregeln für den Milchhandel	. 358 . 359 . 359 . 360 . 360 . 361 . 362 . 362 . 362 . 363 . 364 . 365 . 366 . 366 . 367 . 368 . 371 . 372
a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch 15. Nachweis von Bakterienkeimen in der Milch 16. Nachweis von Konservierungsmitteln 17. Anhaltspunkte für die Beurteilung 18. Die Stallprobe 19. Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades 20. Die Marktkontrolle 21. Allgemeine Massregeln für den Milchhandel Rahm, Magermilch, Buttermilch, Molken	. 358 . 358 . 359 . 359 . 360 . 361 . 362 . 362 . 362 . 363 . 364 . 365 . 365 . 366 . 366 . 368 . 367 . 372 . 372
a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch 15. Nachweis von Bakterienkeimen in der Milch 16. Nachweis von Konservierungsmitteln 17. Anhaltspunkte für die Beurteilung 18. Die Stallprobe 19. Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades 20. Die Marktkontrolle 21. Allgemeine Massregeln für den Milchhandel Rahm, Magermilch, Buttermilch, Molken	. 358 . 359 . 359 . 360 . 360 . 361 . 362 . 362 . 363 . 364 . 365 . 365 . 365 . 366 . 367 . 368 . 370 . 371 . 372
a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch 15. Nachweis von Bakterienkeimen in der Milch 16. Nachweis von Konservierungsmitteln 17. Anhaltspunkte für die Beurteilung 18. Die Stallprobe 19. Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades 20. Die Marktkontrolle 21. Allgemeine Massregeln für den Milchhandel Rahm, Magermilch, Buttermilch, Molken Milchkonserven Untersuchungsmethoden und Anhaltspunkte für die Beurteilung	. 358 . 358 . 359 . 359 . 360 . 361 . 362 . 362 . 363 . 364 . 365 . 365 . 365 . 366 . 367 . 371 . 371 . 373
a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch 15. Nachweis von Bakterienkeimen in der Milch 16. Nachweis von Konservierungsmitteln 17. Anhaltspunkte für die Beurteilung 18. Die Stallprobe 19. Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades 20. Die Marktkontrolle 21. Allgemeine Massregeln für den Milchhandel Rahm, Magermilch, Buttermilch, Molken Milchkonserven Untersuchungsmethoden und Anhaltspunkte für die Beurteilung 1 Pasteurisierte und sterilisierte Milch	. 358 . 358 . 359 . 359 . 360 . 361 . 362 . 362 . 363 . 364 . 365 . 365 . 365 . 366 . 367 . 371 . 372 . 374 . 374
a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von Soxhlet und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch 15. Nachweis von Bakterienkeimen in der Milch 16. Nachweis von Konservierungsmitteln 17. Anhaltspunkte für die Beurteilung 18. Die Stallprobe 19. Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades 20. Die Marktkontrolle 21. Allgemeine Massregeln für den Milchhandel Rahm, Magermilch, Buttermilch, Molken Milchkonserven Untersuchungsmethoden und Anhaltspunkte für die Beurteilung 1 Pasteurisierte und sterilisierte Milch 2. Eingedickte Milch, Milchtafeln und -Pulver	. 358 . 358 . 359 . 359 . 360 . 361 . 362 . 362 . 363 . 365 . 365 . 365 . 365 . 367 . 371 . 372 . 373 . 374 . 374
a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffs b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins 7. Bestimmung des Milchzuckers 8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch 9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch 11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch a) Verfahren von Soxhlet und Henkel b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer c) Verfahren von Soxhlet und Plaut zur Bestimmung des Inkubations stadiums 12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch 13. Nachweis von gekochter Milch 14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch 15. Nachweis von Bakterienkeimen in der Milch 16. Nachweis von Konservierungsmitteln 17. Anhaltspunkte für die Beurteilung 18. Die Stallprobe 19. Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades 20. Die Marktkontrolle 21. Allgemeine Massregeln für den Milchhandel Rahm, Magermilch, Buttermilch, Molken Milchkonserven Untersuchungsmethoden und Anhaltspunkte für die Beurteilung 1 Pasteurisierte und sterilisierte Milch	. 358 . 358 . 359 . 359 . 360 . 361 . 362 . 362 . 363 . 364 . 365 . 365 . 365 . 366 . 367 . 371 . 372 . 374 . 374

	Seite
Verfälsungen und Verunreigungen des Käses	378
Die chemische Untersuchung des Käses	379
1. Bestimmung des Wassers	379
2. Bestimmung des Fettes	380
3. Bestimmung des Gesamtstickstoffs	380
4. Bestimmung der löslichen Stickstoffverbindungen	380
5. Bestimmung des Milchzuckers	381
5. Bestimmung des Milchzuckers	381
7. Bestimmung der Mineralstoffe	381
8. Untersuchung des Käsefettes auf Reinheit	381
9. Nachweis von sonstigen Beimengungen	382
 Bakteriologisch-mikroskopische Untersuchung (Nachweis von Käsefehlern) 	383
11. Anhaltspunkte für die Beurteilung	383
Untersuchung von Lab-Essensen besw. Lab-Pulver	383
Speisefette und Öle	386
Allgemeine Methoden zur Untersuchung der Fette	386
A. Physikalische Untersuchungsmethoden	386
1. Bestimmung des specifischen Gewichtes	386
2. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes	387
3. Bestimmung des Brechungsindex und der Polarisation	389
B. Chemische Untersuchungsmethoden	390
1. Bestimmung der freien Fettsäuren und des Neutralfettes	390
2. Bestimmung der Verseifungszahl. (Köttstorfer'sche Zahl)	390
3. Bestimmung der löslichen, flüchtigen Fettsäuren. (Reichert-Meissl'sche	
Zahl)	391
4. Verbindung des Köttstorfer'schen und Reichert-Meissl'schen Verfahrens	392
5. Bestimmung des Jodadditionsvermögens oder der Jodzahl der Fette nach	
v. Hübl	394
6. Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren. (Hehner'sche Zahl)	396
7. Bestimmung des Gehaltes der unlöslichen Fettsäuren an flüssigen (Öl-	
säuren) und festen Fettsäuren	397
8. Bestimmung der Esterzahl der acetylierten Fettsäuren. — Acethylzahl	
9. Bestimmung des Glyceringehaltes	399
10. Bestimmung des unverseifbaren Anteiles der Fette	400
11. Bestimmung des Cholesterins und Phytosterins	401
12. Unterscheidung der trocknenden Öle von den nicht trocknenden	402
a) Elaidinprobe	402
b) Temperaturerhöhung durch Mischen der Fette mit konzentrierter	
Schwefelsäure	402
c) Aufnahmevermögen der Fette für Sauerstoff	403
Die Untersuchung und Beurteilung der verschiedenen Speisesette und Öle	406
Butter und Butterschmalz	406
Die chemische Untersuchung der Butter	407
1. Ermittelung der Zusammensetzung der Butter	408
2. Nachweis fremder Fette in der Butter	409
3. Nachweis von Konservierungsmitteln	411
4. Nachweis von fremden Farbstoffen in der Butter	411
5. Nachweis von Getreidemehl, Kartoffelbrei etc.	413
6. Nachweis der Verdorbenheit einer Butter	413
7. Anhaltspunkte für die Beurteilung von Butter und Butterschmalz	413
Margarine	416
A. Anweisung zur Frutung von margarine und margarinekase auf den vor-	
geschriebenen Gehalt an Sesamöl	417
geschriebenen Gehalt an Sesamöl	417 417
geschriebenen Gehalt an Sesamöl	417
geschriebenen Gehalt an Sesamöl	417 417 418
geschriebenen Gehalt an Sesamöl I. Prüfung von Margarine II. Prüfung von Käse B. Anweisung zur Prüfung von Butter und Käse mit dem Butter-Refraktometer von Karl Zeiss in Jena	417 417 418 418
geschriebenen Gehalt an Sesamöl I. Prüfung von Margarine II. Prüfung von Käse S. Anweisung zur Prüfung von Butter und Käse mit dem Butter-Refraktometer von Karl Zeiss in Jena I. Prüfung von Butter	417 417 418 418 418
geschriebenen Gehalt an Sesamöl I. Prüfung von Margarine II. Prüfung von Käse B. Anweisung zur Prüfung von Butter und Käse mit dem Butter-Refraktometer von Karl Zeiss in Jena I. Prüfung von Butter II. Prüfung von Käse	417 417 418 418 418 421
geschriebenen Gehalt an Sesamöl I. Prüfung von Margarine II. Prüfung von Käse S. Anweisung zur Prüfung von Butter und Käse mit dem Butter-Refraktometer von Karl Zeiss in Jena I. Prüfung von Butter	417 417 418 418 418

	Seite
Untersuchung des Schweineschmalzes	423
Nachweis der Verfälschungen	423
Anhaltspunkte für die Beurteilung von Schweinefett	426
Sonstige tierische Fette	428
Pflanzliche Speisefette und Öle	428
Olivenöl	429
Verfälschungen des Olivenöles	429
Verfälschungen des Olivenöles	429
Sonstige pflanzliche Speisefette	430
Anhaltspunkte für die Beurteilung	431
Schmiermittel	431
Feststellung der Beschaffenheit der Schmieröle	432
1. Bestimmung der Viskosität	432
 Bestimmung der Viskosität Bestimmung der Schlüpfrigkeit bezw. des Reibungs-Koefficienten der 	
Schmieröle	433
3. Bestimmung des Entflammungs- und Zündpunktes	434
4. Bestimmung der Kältebeständigkeit oder des Kältepunktes der Schmieröle	434
5. Bestimmung des Dickwerdens und Harzens der Schmieröle	434
6. Bestimmung des Säuregehaltes	435
7. Bestimmung der Mineralstoffe	436
Unterscheidung der einzelnen Schmieröle	436
1. Unterscheidung von Mineralöl. Teeröl und Harzöl	436
2. Unterscheidung der fetten Öle	437
2. Unterscheidung der fetten Ölé	437
Bienenwachs	438
Bienenwachs	438
2. Schmelzpunktbestimmung	439
3. Prüfung auf mineralische Substanzen und Stärke	
4. Bestimmung der freien Säure und der Verseifungszahl	439
5. Bestimmung der Jodzahl	441
5. Bestimmung der Jodzahl	441
7. Prüfung auf Harz (Fichtenbarz)	442
7. Prüfung auf Harz (Fichtenharz)	442
9. Priifung auf Paraffin	442
9. Prüfung auf Paraffin	443
I. Zuckerribe	443
1. Bestimmung des Zuckers in der Rübe	443
2. Untersuchung des Saftes	446
2. Untersuchung des Saftes	449
II. Dünnsaft. Dicksaft. Sirupe. Melasse. Füllmasse. Rohzucker. Absüsswasser	
und Abfalllance	450
und Abfalllauge	450
2. Bestimmung des Rohrzuckers neben Invertzucker etc	451
3. Bestimmung der Raffinose	453
3. Bestimmung der Raffinose	454
5. Bestimmung der Asche	455
6. Bestimmung der Farbe	455
6. Bestimmung der Farbe	457
III. Melassekalk, Kalksaccharat und Strontiansaccharat	458
1. Bestimmung des specifischen Gewichtes	458
2. Bestimmung des Zuckers	458
3. Bestimmung des Kalkes und Strontians	458
4. Bestimmung der Reinheit	459
IV. Scheideschlamm, Pressschlamm	459
V. Ausgelaugte Schnitzel, Presslinge etc	460
VI. Schlempekohle und Abfalllauge (als Düngemittel etc.)	461
a) Schlempekohle	461
b) Abfalllauge	462
1. Stickstoff	462
2. Kali	462
VII Uilfantafia	469

Inhalt.

 $\mathbf{x}\mathbf{v}$

				0-44-
				Seite
	a) Knochenkohle	•		. 462
	1. Bestimmung des Wassers			462
	2. Bestimmung von Schwefelsäure und Schwefel	•		. 462
	3. Bestimmung von Kohlenstoff, Sand und Thon			463
	4. Bestimmung der Entfärbungskraft			. 463
	5. Über die Bestimmung der Kohlensäure			464
	6. Bestimmung des Zuckergehalts in der Knochenkohle .			. 464
	b) Saturationsgas			464
	b) Saturationsgas			464
	2. Prüfung auf schweflige Säure			464
	3. Prüfung auf Schwefelwasserstoff			464
VIII.	Rohrzucker			465
	1. Wasser			465
	2. Zucker			465
	3. Invertzucker			465
	4. Raffinose			466
	5. Asche			466
	6. Verunreinigungen			466
Stärk	ezucker und Stärkesirup			466
1.	Wasser			466
2.	Traubenzucker und Dextrin			467
3.	Bestimmung der vergärbaren Stoffe			467
4.	Asche			469
5.	Asche			469
Zuck	ercouleur	·		
Obstk	raut, Rübenkraut und Malzkraut	·		
1.	Wasser	•		
2.	Prüfung des optischen Verhaltens			470
3.	Bestimmung der Zuckerarten	•		470
4	Bestimmung der Säure	•	• • •	471
5.	Bestimmung des Stickstoffs	•		
6.	Bestimmung der Mineralstoffe	•		
Biene	nhania	•		473
1	nhonig	•		474
9.	Specifisches Gewicht	•		474
2.	Polarisation	•		474
J.	Invertzucker und Rohrzucker	•		475
±.	Destroce and Lambore	•		475
S.	Dextrose und Lävulose	•		
7.	Stickstoff	•		476
ί.	Saure	•		476
0.	Pollen und Wachs	•		
10.	Asche	nd`-'	 Znokor	
11.	Anhaltspunkte für die Beurteilung	11u -	Jucker .	479
Rabetan	e und Erzeugnisse der Spiritusfabrikation	•		491
WAMPANT	batoffe	•		481
A. K	Wasser	•		491
τ <u>τ</u> .	Stärkemehlhaltige Rohstoffe	•		481
11.	1. Kartoffeln	•		481
	2. Getreidearten			
TIT	Zuckerhaltige Robstoffe	•		484
III.	Malz	•		486
		•		486
	Hefe	•		486
¥ 1.	a) Onelitative Priifung	•		486
	a) Qualitative Prüfung	•		486
	2. Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke	•		486
	h) Opentitative Untersuchance	•		487
	b) Quantitative Untersuchung	•		487
	2. Bestimmung der Saccharometergrade, der Maltose und	dea.		487
	s. Descriming der pacenarometergrade, der maitose und	ucs	DOVIND .	401

		Seite
	3. Berechnung des Reinheitsquotienten	488
	4. Berechnung des Trebervolumens, der aufgeschlossenen und nicht aufge-	
	schlossenen Stärke	489
VII.	Untersuchung der vergorenen Maische	489
	1 Prüfung auf Diastase	489
	2. Bestimmung der Maltose	490
	3. Bestimmung des Dextrins	490
	3. Bestimmung des Dextrins	490
	5. Bestimmung der Säure	492
	6. Bestimmung des Alkohols in der vergorenen Maische	492
VIII.	Untersuchung der Schlempe	494 .
• IX.	Anhaltspunkte zur Beurteilung des Brennereibetriebes	495
B. Sp	iritus, Branntwein und Liqueure	496
1.	Bestimmung des specifischen Gewichtes	496
2.	Bestimmung des Alkohols	496
3.	Bestimmung des Fuselöles	500
4.	Bestimmung des Alkohols	505
5.	Die Denaturierungsmittel des Spiritus	505
6.	Nachweis von Denaturierungsmitteln im Spiritus und Branntwein	508
7.	Nachweis von Aldehyd	509
8.	Nachweis von Aldehyd	510
9.	Bestimmung der freien Säuren	510
10.	Bestimmung der Ätherarten	512
11.	Bestimmung der Ätherarten	512
12.	Bestimmung der wohlriechenden Essenzen	512
13.	Bestimmung des Extraktes und der Mineralstoffe	513
14.	Bestimmung des Zuckers und Pflanzenextrakts	513
15.	Bestimmung der Farhstoffe	514
16.	Bestimmung der Farbstoffe	514
17.	Nachweis von Metallen	515
18.	Unterscheidung der einzelnen Branntweinsorten	516
C. Es	sig	518
1.	sig	518
2.	Bestimmung des Extrakts und der Mineralstoffe	518
3.	Bestimmung des Essigsäuregehaltes	51
4.	Bestimmung des Essigsäuregehaltes Bestimmung von Alkohol	51 -
5.	Prüfung auf Aldehyd	5.
6.	Prüfung auf freie Mineralsäuren	5.
7.	Fremde, freie organische Säuren	5 : -
8.	Scharfe Pflanzenstoffe	5 '
9.	Nachweis von Metallen	5:
10.	Nachweis von Metallen	55
11.	Nachweis von Konservierungsmitteln	55
12.	Unterscheidung der einzelnen Essigsorten	59
	Unterscheidung der einzelnen Essigsorten	52
Rier und	dessen Robstoffe	52-
I. W	188er	524
1.	Hektoliteroewicht	524
2	Hektolitergewicht	525
3.	Prüfung auf Schimmel	525
4	Schnittprobe	525
	ls	525
	Probenahme	526
	Bestimmung des hygroskopischen Wassers	526
2.	Extrakthestimmung	526
J.	Maltosebestimmung	528 · .
#. K	Regtimmung der Sänre	528
J. R	Bestimmung der Säure	529
J. 7	Die Schnittprobe	
ι. Ω	Die Schnittprobe	529
٥.	Securing and arecommendation tries (are retinguished ActinoRens) des menses	040

XVII

			~
F37 - **			Seite
IV. Hopfen	•		529
1. Wassergenait	•		530
2. Die von Wasser befreite Substanz	•		530
3. Gerbstoffgehalt	•	• •	530
4. Alkoholauszug	•		53
5. Harzgehalt	•		531
6. Hopfenmehl (Lupulin)			532
7. Prüfung auf Schwefelung			532
8. Wertschätzung des Hopfens			532
V. Würze			533
1. Extraktgehalt			533
2. Maltose			533
3. Dextrin			533
4. Stickstoffsubstanz			533
5. Säure			534
6. Asche			534
7. Farbentiefe			
VI. Hefe			
1. Unterscheidung verschiedener Hefesorten, Princip der Methode	Α.		
2. Ansfihrma der Mei	, thad	٠	536
2. " Ausführung der Met 3. Reinzucht der Hefe	JII OU		540
A Prilifung der Hefe enf Gärbreft	•		544
Wil Dien	•		546
VII. Bier			547
The verwending von Maarzawhen und die vertalachungen des Dier	169		547
1. Ersatzstoffe für Gerste			
2. Ersatzstoffe für Hopfen	•		547
3. Zusatz von Mineralstoffen	•		547
4. Zusatz von Farbmitteln	•		548
5. Zusatz von Gärungsprodukten	•		548
6. Die Verwendung von Konservierungsmitteln			548
Bierkrankheiten	•		548
Untersuchung des Bieres			549
1. Bestimmung des specifischen Gewichtes			549
2. Bestimmung des Alkohols und Extrakts			549
3. Extraktgehalt der Stammwürze und Vergärungsgrad 4. Bestimmung des Zuckers (Maltose) 5. Bestimmung des Dextrins			550
4. Bestimmung des Zuckers (Maltose)			551
5. Bestimmung des Dextrins			551
6. Bestimming des Stickstoffs			002
7. Bestimmung der Säure			552
8. Bestimmung des Glycerins			558
9 Rectimmung der Mineralstoffe			554
10 Bestimmung der Farbentiefe			554
10. Bestimmung der Farbentiefe 11. Bestimmung der Viskosität oder Vollmundigkeit 12. Nachweis von Konservierungsmitteln 13. Nachweis von Neutralisationsmitteln 14. Nachweis von Zuckercouleur und organischen Farbstoffen			554
12 Nachweis von Konservierungsmitteln			554
13 Nachweis von Neutralisationsmitteln	•	• •	555
14 Nachweig von Zuckerennlenr und arcanischen Ferhetaffen	•		555
15. Nachweis von Saccharin	•		556
16. Prüfung auf Bitterstoffe und Alkaloide	•		
17. Mikroskopische Unterstehen	•		557
17. Mikroskopische Untersuchung	•		558
negen für die Deurtenung	•		558
1. Eigenschaften eines guten Bieres	•		000
2. Trübungen des Bieres	٠	• •	558
3. Der Vergärungsgrad	•		558
Wein und dessen Rohstoffe	•		560
I. Weintrauben, Obst- und Beerenfrüchte	•		560
II. Most			561
1. Bestimmung des Zuckers			561
2. Bestimmung der Säure			562
Anleitung für die zollamtliche Untersuchung von Verschnitt-Wein v	ınd	-Most	auf
den Alkohol- bezw. Fruchtzuckergehalt und Extraktgehalt			562
I. Entushme und Vorbereitung der Proben			562

		Seite
II Ansfihrung der Untersuchung		
II. Ausführung der Untersuchung	• •	564
III Wain	• •	565
A. Amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines		565
A. Amuriche Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines		500 567
Ausführung der Untersuchungen	• •	501
1. Bestimming des spectnischen Gewichtes		500
2. Bestimmung des Alkohols	• •	900
3. Bestimmung des Extraktes (Gehaltes an Extraktstoffen)		568
4. Bestimmung der Mineralbestandteile		570
5. Bestimmung der Schwefelsäure in Rotweinen		570
6. Bestimmung der freien Säuren (Gesamtsäure)		571
7. Bestimmung der flüchtigen Säuren		571
7. Bestimmung der flüchtigen Säuren		572
9. Bestimmung des Glycerins		573
a) In Weinen mit weniger als 2 g Zucker in 100 ccm		573
b) In Weinen mit 2 g oder mehr Zucker in 100 ccm		573
10. Bestimmung des Zuckers		574
Herstellung der erforderlichen Lösungen		574
Vorbereitung des Weines zur Zuckerbestimmung		574
Ausführung der Bestimmung des Zuckers im Weine		574
11. Polarisation	•	576
11. Polarisation		576
12. Nachweis des unreinen Stärkezuckers durch Polarisation	• •	576
12. Nachweis des unternen Stataezutekers untern 1 statisation		577
13. Nachweis fremder Farbstoffe in Rotweinen		
B. Nachweis von Pflanzenfarbstoffen in Rotweinen	٠, ٠	579
14. Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure, der freien Weinsteinsäure,	aes	
Weinsteins und der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäur	e.	580
a) Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure		580
b) Bestimmung der freien Weinsteinsäure		580
c) Bestimmung des Weinsteins		581
c) Bestimmung des Weinsteins	iure	581
15. Bestimmung der Schwefelsänre in Weissweinen		581
16. Bestimmung der schweftigen Säure		581
17. Bestimmung des Saccharins		582
18. Nachweis der Salicylsäure		583
19. Nachweis von arabischem (Jummi und Dextrin		583
20. Bestimmung des Gerbstoffes		584
a) Schätzung des Gerbstoffgehaltes		584
b) Bestimmung des Gerbstoffgehaltes		584
21 Bestimmung des Chlors		585
21. Bestimmung des Chlors	٠.	586
92 Nachweis der Schotersäure		587
23. Nachweis der Salpetersäure		507
24. und 25. Nachweis von Daryum und Strömdum		587
26. Bestimmung des Kupfers	٠, ٠	587
D. Sonstige Untersuchungsmethoden (Bestimmung des Gesamtstickstons,	ger	
Äpfelsäure, des Dulcins, der Borsäure etc.) Anhaltspunkte für die Beurteilung des Weines A. Beurteilung auf Grund des Weingesetzes vom 20. April 1892		587
Annaltspunkte für die Beurteilung des Weines		590
A. Beurteilung auf Grund des Weingesetzes vom 20. April 1892		590
B. Sonstige Beartening des Weines		594
Sussweine		597
IV. Rohweinstein und Weinhefe		598
Wasser		599
Untersuchung von Trinkwasser		599
Ortliche Voruntersuchung und Probenahme		599
1. Eine Untersuchung der örtlichen Verhältnisse		599
2. Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle		600
3. Chemische Untersuchungen an Ort und Stelle		604
4. Direkter Nachweis von verunreinigenden Zuflüssen		604
I. Die chemische Untersuchung des Wassers		605
1. Bestimmung des Abdampfrückstandes		605
1. Destinming ues Abusindituessiances		

Inhalt.	XIX
inhalt.	X

	Seite
2. Bestimmung des Glühverlustes	. 606
3. Bestimmung der Oxydierbarkeit (der organischen Stoffe)	. 606
4. Nachweis und Bestimmung des Ammoniaks	. 608
5. Nachweis und Bestimmung der salpetrigen Säure	. 610
6. Bestimmung der Salpetersäure	. 613
7. Bestimmung des Chlors	. 615
8. Bestimmung der Schwefelsäure	. 615
9. Bestimmung der Kohlensäure	. 616
10. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs	. 619
11. Bestimmung des Eisens und der Thonerde	. 619
12. Bestimmung des Kalkes und der Magnesia	. 620
15. Bestimmung von Kail, Natron, (Biel, Kupier, Zink)	. 621
14. Bestimmung der Härte	. 021
16. Nachweis von Auswurfstoffen im Wasser	. 020
17. Nachweis von Leuchtgas-Bestandteilen im Wasser	. 040
II. Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung des Wassers	. 041
1. Direkte mikroskopische Untersuchung	699
2. Rekteriologische Untersuchung	636
2. Bakteriologische Untersuchung	. 630
a) Beurteilung des Trinkwassers nach der chemischen Analyse	640
b) Beurteilung des Trinkwassers nach dem mikroskopischen und bakteri	. Uzu
logischen Befunde	
Untersuchung von Schmutswässern	. 646
I. Probenahme	. 646
Probenahme des Schmutzwassers	. 647
Probenahme des Fluss- bezw. Fischereiwassers	. 647
II. Chemische Untersuchung	. 649
Die chemische Untersuchung im Laboratorium	. 650
1. Bestimmung der suspendierten und gelösten organischen und unorg	a -
nischen Stoffe	. 651
2. Alkalinität	. 651
3. Die freien Säuren	. 651
4. Verbrauch an Chamäleon bezw. Oxydierbarkeit :	. 652
5. Oxydation des organischen Kohlenstoffs mit Chromsäure nach Degen	er 652
6. Schwefelwasserstoff	. 653
7. Ammoniak	. 653
8. Suspendierter und gelöster organischer Stickstoff und Ammoniak.	. 654
9. Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffs (bezw. des sog	e-
nannten Albuminoid-Ammoniaks)	. 654
10. Salpetersäure	. 654
11. Salpetrige Säure	. 654
12. Eiweiss-Verbindungen, Zucker, Stärke etc	. 654
13. Gebundenes Chlor	. 655
15. Sonstige Mineralstoffe	. 000
16. Prüfung auf Haltbarkeit, bezw. Gärversuche mit den Abwässern.	. 656
Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung der Abwässer	. 657
Die Verunreinigung der Gewässer, deren Schädlichkeit und Nachweis	669
1. Schädlichkeit für die Fischzucht.	. 662
2. Schädlichkeit für die Viehancht	. 668
2. Schädlichkeit für die Viehzucht	. 669
4. Schädlichkeit für den Boden	. 669
5. Schädlichkeit für die Pflanzen	. 671
6. Schädlichkeit für das Grund- bezw. Brunnenwasser	. 672
Beschädigungen der Vegetation durch Rauch und Staub	. 673
Nachweis von Beschädigungen durch gasige und saure Bestandteile des Rauch	
Vorprüfung und Ortsbesichtigung	. 674
2. Die herrschenden Windverhältnisse der Gegend	. 674
3 Die äusseren Merkmele und Erscheinungen der Vegetation	674

,
4. Der verschiedene Grad der Erkrankung der einzelnen Baumgattungen
und Feldfrüchte
5. Grad der Erkrankung je nach der Entiernung von der Rauchqueile
6. Sonstige abnorme Erscheinungen an den Gewächsen
Probenahme
Chemische Untersuchung der entnommenen Pflanzenteile
1. Beschädigung durch Schwefelsäure und schweflige Säure
2. Beschädigung durch Salzsäure bezw. Chlor
3. Beschädigung durch Arsen
4. Beschädigung durch Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Stickstoffsäuren
5. Beschädigung durch Flusssäure
6. Beschädigung durch Asphaltdämpfe
Untersuchung des Bodens
Untersuchung der Rauchgase und Brennstoffe
1. Untersuchung der Rauchgase 2. Bestimmung des Schwefels in den Brennstoffen
2. Bestimmung des Schwefels in den Brennstoffen
Nachweis der Beschädigung durch Staub
Intersuchung der Schafwolle
1. Probenahme am Tier
1. Probenahme am Tier
3. Feuchtigkeit
4. Wollfett (in Äther löslich)
5. Wollschweiss (in Wasser löslich)
6. In Alkohol lösliche und schwerlösliche Seifen
7. Reine Wollfaser und Schmutz
Intersuction won Sämereien
1 Entralme der Mittelnrohe Prohesiehung
ntersuchung von Sämereien 1. Entnahme der Mittelprobe, Probeziehung 2. Herstellung einer engeren Mittelprobe
2. Restiming that Eighthait das Ramans
A Femiliana des Reinheit
5 Familtolung des Keimfikiekeit
5. Ermitteitung der Keiminnigkeit
o. Sonstige Destiminagen
3. Bestimmung der Echtheit des Samens 4. Ermittelung des Reinheit 5. Ermittelung der Keimfähigkeit 6. Sonstige Bestimmungen 7. Gehaltsspielraum (Latitüde) 8. Einrichtung des Untersuchungsheftes und der Beantwortung des Befundes
o. Emiricating des Untersuchungsnertes und der Beantwortung des Berundes.
arstellung der Lösungen der Reagentien
1. Normai-Schweielsaure Dezw. Normai-Salzsaure
2. Normal-Alkali
3. Lackmustinktur
4. Cochemiletinktur und Kongorot
5. Phenolphtalein
6. Rosolsäure
7. Uranlösung
8. Lösung von essigsaurem Ammon oder essigsaurem Natrium
9. Molybdänlösung
10. Verdünnte Molybdänlösung (zum Auswaschen)
11. Ammonnitratlösung (zum Auswaschen)
12. Citronensäure- und Ammoncitratlösung (zum Fällen der Phosphorsäure)
13. Ammoncitratlösung (zum Lösen der Phosphorsäure) 14. Magnesiamixtur 15. Ammoniakflüssigkeit (zum Auswaschen) 16. Bereitung von haltbarem Kupferoxydhydrat nach Stutzer
14. Magnesiamixtur
15. Ammoniakflüssigkeit (zum Auswaschen)
16. Bereitung von haltbarem Kunferoxydhydrat nach Stutzer
17. Bereitung der Verdauungsflüssigkeit nach Stutzer
18. Darstellung der Fehling'schen Lösung nach Soxhlet
19. Sachsse'sche Quecksilberlösung zur Bestimmung der Zuckerarten
20. Knap'sche Quecksilberlösung zur Bestimmung der Zuckerarten
20. Many some Quecksmoerrosung zur Deschminung der Zuckerarten
21. Darstellung der Diastase und des Invertins
zz/100 Normaichamaieon- und -/100 Normaioxaisaureiosung für die Bestimmung
der organischen Substanz im Wasser
23. Phosphorwolframsaure Natriumlösung
24. Zinkjodidstärkelösung und einfache Stärkelösung
25. Nessler's Reagens

			Inha	lt.									3	ΙΧΊ
00	O-16-19	3	TT=-4		377									Seite
26.	Seifenlösung zur Bestimmung	aer	Harte	e des	W a	sser	•	•	• •	•	•	• •	•	730
27.	Verdünnte Schwefelsäure	•		•		•		•	• •	•	•		•	731 731
20. 90	Kalilauge und Natronlauge. Kalkmilch und Kalkwasser.	•	• •	•	• •	•	• •	•	• •	•	•	• •	•	731
29. 20	Königswasser		• • •	•	• •	•	• •	•	• •	•	•		•	731
31	Natriumkarbonatlösung	•		•	• •	•		•		•	•	•	•	731
32	Natriumphosphatlösung	•		•	• •	•		•		•	•		:	732
33.	Ammoniumkarbonatlösung .	•		•		•	•	•		•	•	•	•	732
	Chlorammoniumlösung									÷	:	• •	:	732
	Ammoniumoxalatlösung													732
36.	Chlorbaryumlösung													732
37.	Bleiessig													732
38.	Silbernitratlösung													732
39.	Platinchloridlösung													732
40.	Ferricyankaliumlösung													732
41.	Ferrocyankalinmlösung					•		•						732
42.	Chlorcalciumlösung	•		•		•		•		•			•	732
43.	Rhodankaliumlösung	•		•		•		•		•	•		٠	732
44.	Eisenchloridlösung	•		•		•	• •	•	• •	•	•		٠	733
40.	Bleiacetatlösung	•		•		•	• •	•		•	•		•	733
40.	Natriumacetatlösung Neutrales citronensaures Amn			•		•		•	• •	•	•	• •	•	733 733
47.	Lösung von Diphenylamin zu	• Д• 10П	ifnna	onf	 Galm	otom	 	•	• •	•	•		•	733
40.	Lösung von Metaphenylendian	nin	min D	auı rii fun	og or	oton of an	lnoti	ine	San	TA	•		•	733
50	Darstellung des Naphtolreager	ngag HIII	znr F	riifin	ומים מרים	nf o	a Inet	rice rice	Säi	170	•		•	733
51.	Indigolösung zur Prüfung auf	Sel	Ineters	änre	ug "	ur b	arpot	118	. Out		•	• •	•	733
52.	Millon's Reagens		potor			•	• •	•	•	•	•		•	734
53.	Quecksilberjodid-Jodkalium (B	rück	e's Re	eagen	g) .	•	: :		: :	•	•		·	734
	reitung der Lösungen der Ro			_	•									734
	Konzentrierte Säuren													735
2.	Normallösungen	•		•		•	• •	•	•	•	•		•	735
3.	Oxydierend und reduzierend v	virk	ende I	Reage	ntie	n.	: :			•	:	: :	•	736
4.	Gesättigte Lösungen	•												737
	rbeitung einiger Rückstände													738
1	Platinrückstände			•	: :	•	: :	:		•	•	: :	•	738
2.	Silberrückstände													738
3.	Uranrückstände													739
4.	Uranrückstände													740
	-Tabellen:													
	Ib. Zur Berechnung der Kohl													743
	II. Für die Absorption des S	tick	stoffge	ises t	ind i	tür (aie (ewi	cnte	ein	les	Kub	ık-	
	centimeters Stickstoff n	ach	Dietri	en Somto		1	`. `.			٠.	•		٠	744
	III. Bestimmung des Traubens	zuck obo-	ers (L	extro	se)i Moi∼	urcd Lacd	Me1	881- <i>I</i>	riiin	и.	•		•	746 748
	IV. Bestimmung des InvertzuV. Bestimmung der Maltose	Deal	ь пясі У Т	Voir	MIC18	91	• •	•	• •	•	•		•	749
	VI. Bestimmung der Stärke b	naci	uw. Y	Do++*	ine '	nanh	TE:	w.	 n	•	•	• •	•	750
	VII Restimmung der Starke b	bore	nach	Fr	Sorb	let	1 13.	** 61		•	•		•	752
τ	VII. Bestimmung des Milchzuc VIII. Bestimmung der einzelne	an 7	, naon Zucker	arten	mi	t F	ehlin	o'80	her .	Lös	anne	ns	Leh	.02
	J. Kjeldahl												•	753
	IX. Korrektionstabelle der La													700
	1. Für ganze (nicht abge	rann	nte) M	HCD	• •	٠	• •	•		•	•	• •	•	760 760
	2. Für abgerahmte Milch X. Fettgehalt in Gewichtspro	Jgen	ten ne	 .ch d	· ·	neci	fische	n G	ewi	cht	đer	Äth	er-	100
	fettlösung bei 17,5° na	ich :	Soxhle	t:	O	Poor		0		J11 U	do.	42 011	-	
					_					_		_	_	762
		•								•	·		•	763
	2. Der Magermilch XI. Fettbestimmung der Milch	mi	t Marc	chand	s La	ktoh	utvr	ome	ter n	ach	В. '	rolle	ens	
	und Fr. Schmidt										٠.			764
	XII. Reduktion der specifischen IIII. Angaben zwischen specifis	Gev	vichte	auf S	acch	aron	neter	-Pro	zent	e na	ich l	Balli	ng	765 769
	J													

	Seite
XIV. Ermittelung des Extraktgehaltes klarer Dekoktions- und Infusionswürzen und entalkoholter Bierextraktlösungen nach Schultze-Ostermann	776
XV. Bestimmung des prozent. Trocken- und Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln	
aus dem spec. Gewicht nach M. Märcker, P. Behrend und A. Morgen .	781
XVI. Bestimmung des Alkohols in Gewichts- und Volum-Prozenten aus dem	
specifischen Gewicht nach O. Hehner (bei 15,5%)	782
XVII. Bestimmung des Alkoholgehaltes aus dem spec. Gewicht nach K. Windisch	788
XVIII. Extraktgehalt des Weines nach den Angaben der Kaiserlichen Normal-	
Aichungs-Kommission, berechnet im Kaiserlichen Gesundheitsamt	790
XIX. Zusammenstellung der Angaben verschiedener Mostwagen	795
XX. Berechnung des Gehaltes der Düngemittel an Phosphorsäure bei Anwendung	
von 0,5 g Substanz nach E. Haselhoff	796
Atomgewichte der chemischen Elemente	801
Faktoren zur Berechnung der gesuchten Bestandteile aus den gefundenen.	
Sachregister	805

Untersuchung von Boden.

Unter "Boden" im weiteren Sinne versteht man die oberste lockere Schicht der Erdrinde, soweit dieselbe als Nährmedium für Pflanzen irgend welcher Art zu dienen im stande ist. Die in landwirtschaftlicher Hinsicht wichtigen Bodenarten lassen sich in 2 Hauptgruppen, in Mineral- und Moorböden scheiden; erstere sind vorwiegend durch einen Gehalt an mineralischen Bestandteilen, letztere durch einen solchen an organischen Stoffen ausgezeichnet.

Beide Arten Böden sind nicht nur nach ihrer Entstehungsweise, Beschaffenheit und landwirtschaftlichen Behandlung sehr verschieden, sondern bedürfen auch behufs Ermittelung ihrer Eigenschaften für die Kultur einer verschiedenen Untersuchungsweise, weshalb sie hier getrennt zu behandeln sind.

A. Untersuchung der Mineral-Böden.

Diese Klasse Böden lässt sich ebenfalls wieder in 2 Hauptgruppen zerlegen, nämlich in Primitiv-Böden (Ur- oder ursprüngliche Böden), d. h. solche, welche direkt aus dem anstehenden Gestein durch Verwitterung hervorgegangen sind, und Derivat- oder Schwemm- (abgeleitete oder umgelagerte) Böden, welche durch Wasser in flüssiger oder fester Form oder durch Wind von ihrer ursprünglichen Bildungsstelle fortgetragen worden sind.

Für letztere unterscheidet man je nach der Menge der vorhandenen Haupt-Konstituenten (Sand, Thon, Kalk und Humus) wieder verschiedene Klassen: 1. Thonböden, 2. Lehmböden, 3. Kalk- oder Mergelböden, 4. Sandböden (inkl. Kiesböden), 5. Schuttböden (Geröll-, Schotter-, Grand- oder Grusböden), 6. Humusböden.

M. Fesca¹) giebt für die ersten 5 Boden-Typen der Schwemmböden folgende Unterscheidungsmerkmale:

Schwemmböden.

I. Thonböden: { zähe oder mager (sandig), kalkhaltig und mergelig (Thonmergel) oder kalkfrei, humusreich oder humusarm.

¹⁾ M. Fesca: Die agronomische Bodenuntersuchung etc. Berlin 1879. S. 90.

II. Lehmböden:
 \begin{array}{ll} ungleich-körnig oder gleich- (und fein-) körnig, gemeiner Lehm, Löss, kalkreich und mergelig (Lehm- bezw. Lössmergel) oder kalkfrei, humusreich (z. B. Hasselboden) oder humusarm.
 \begin{array}{ll} eigentliche Kalkböden oder Mergelböden (Kalkmergel thonhaltig).
 \end{array}
 \begin{array}{ll} ungleich-körnig oder gleich- (und fein-) körnig, gemeine, bezweich und mergelig
 (Lehm- bezw. Lössmergel) oder kalkfrei, humusreich (z. B. Hasselboden) oder humusarm.
 \end{array}
 \text{Till. Kalkböden:}
 \begin{array}{ll} eigentliche Kalkböden oder Mergelböden (Kalkmergel thonhaltig).
 \end{array}
 \text{Till. Kalkböden:}
 \begin{array}{ll} \text{Vill. Mergelböden (Kalkmergel thonhaltig).}
 \end{array}
 \text{Till. Kalkböden:}
 \text{Vill. Mergelböden (Kalkmergel thonhaltig).}
 \end{array}
 \text{Vill. Mergelböden (Kalkmergel thonhaltig).}
 \text{Vill. Mergelböden (Kalkmergel thonhaltig).}
 \text{Vill. Mergelböden (Kalkmergel thonhaltig).}
 \text{Vill. Mergelböden (Mergelböden thonhaltig).}
 \text{Vill. Mergelböden (Mergelböden thonhaltig).}
 \text{Vill. Mergelböden thonhaltig).}
 \text{Vill. Mer

IV. Sandböden
(incl.Kiesböden):

Kiesböden, grober oder mittelkörniger oder feiner
Sand (gleichkörnige Varietät: Perlsand), nährstoffreich oder nährstoffarm, kalkhaltig oder kalkfrei,
humusfrei oder humusarm.

V. Schuttböden: Geröllböden, eigentliche Geröllböden oder lehmige Geröllböden (z. B. hercynischer Schotter).

Bei jedem landwirtschaftlichen Kulturboden unterscheidet man zwischen Oberkrume (oder Ackerkrume oder weniger richtig "Obergrund") und Untergrund.

Unter ersterer versteht man die oberste Bodenschicht, in welcher vorwiegend die Pflanzenwurzeln vegetieren, und welche, vom Pfluge umgebrochen, durch einen, sei es von verwesenden Pflanzenresten oder von tierischem Dünger herrührenden Humusgehalt ausgezeichnet ist; unter Untergrund dagegen die unter dieser liegenden Bodenschichten, welche sich meistens durch eine hellere Farbe von der Oberkrume unterscheiden.

Die Bodenuntersuchung verfolgt drei Hauptaufgaben:

- 1. Ermittelung der Bodenkonstituenten (Sand, Thon, Humus, Kalk etc.) durch die mechanische und durch die chemische Bodenanalyse;
- Ermittelung des Gehaltes an Pflanzennährstoffen durch die chemische Analyse;
- 3. Ermittelung der physikalischen Eigenschaften durch Bestimmung der Absorptions-Koefficienten, der wasserhaltenden Kraft, des Wärmeleitungsvermögens etc. etc.

Zu diesen Untersuchungsmethoden, welche mehr oder weniger nur rein landwirtschaftliche Nutzungszwecke verfolgen, gesellt sich noch die geognostische Untersnchung des Bodens, welcher die Ermittelung der petrographischen Zusammensetzung, der Beziehungen des Bodens zum Muttergestein, des Ganges der Verwitterung etc. zufällt.

Seit einiger Zeit wird angestrebt, die so gewonnenen Resultate kartographisch darzustellen.

Die vorliegende Anleitung muss sich indes darauf beschränken, die ersten Untersuchungsmethoden kurz zu beschreiben; bezüglich der kartographischen Darstellung der Bodenuntersuchung sei auf die Schriften:

- H. Orth, Rüdersdorf und Umgegend, auf geognostischer Grundlage agronomisch bearbeitet. Berlin, 1877. Verlagsbuchhandlung Paul Parey.
- G. Berendt, die Umgegend von Berlin, in mehreren Heften. Berlin, Verlagsbuchhandlung Paul Parev.

M. Fesca, die agronom. Bodenuntersuchung und Kartierung auf naturwissenschaftlicher Grundlage. Berlin, 1880. Verlagsbuchhandlung Paul Parey.

Derselbe, Beiträge zur agronom. Bodenuntersuchung und Kartierung. Berlin 1882 verwiesen.

sandiger Lehm und lehmiger Sand, kalkreich und mergelig oder kalkfrei (Sandmergel), humusreich oder humusarm.

Um indes eine kurze Erläuterung solcher Darstellungen zu geben, mögen hier nach der Schrift von H. Orth 3 typische Bodenprofile (Fig. 1) wiedergegeben werden.

Lehmiger Sand. Lehmiger Sand. Sand.

Lehm (Diluvial). Lehm (sandiger).

Mannal (nandlean)

Vérwittert. Mergel (sandiger).

Muscheikalk. Sand (Diluvial). Lehm-Mergel,

W. O. Streichen der Schichten. 12-20° N. Fallen der Schichten.

Fig. 1. Typische Bodenprofile.

Auf einer gleichzeitig beigefügten farbigen Flächenkarte der betreffenden Gegend sind dann die Buchstaben für die einzelnen Bodenschichten, z. B.

s — Sand ls — lehmiger Sand m — Mergel l — Lehm sl — sandiger Lehm etc.

eingetragen, ferner Zahlen, welche die Mächtigkeit der einzelnen Schichten in Decimetern angeben.

Auf diese Weise erhält man ein äusserst klares und übersichtliches Bild, nicht nur von dem geognostischen Charakter der Oberflächen-, sondern auch von dem der Untergrundschichten, welche letztere für die Beurteilung eines Bodens zu landwirtschaftlichen Nutzungszwecken vielfach von nicht minder grosser Bedeutung sind, als die Oberflächenschicht.

à

Ъ

e

a

Fig. 2. Profil des oberen Diluvialmergels.

a) Humoser lehmiger Sand: Ackerkrume } Oberkrume.

c) Lehm und d) Mergel als Untergrund.

G. Berendt stellt wie sonst die "Oberkrume" als Verwitterungsrinde einer geognostisch bezw. petrographisch unterscheidbaren Schicht dem "Untergrund" gegenüber, als welchen er den unter dem Einfluss der Verwitterung entweder gar nicht oder weit weniger veränderten nächsten Teil dieser Gesteinsschicht bezeichnet; er zerlegt die "Oberkrume" aber noch wieder in 2 Schichten, nämlich in "Ackerkrume", welche durch künstliche Mengung und Lockerung von Menschenhand wesentlich verändert ist, und in "Ackerboden" oder "Urkrume", welche den umbearbeiteten Teil der "Oberkrume" darstellt. Vorstehendes Profil (Fig. 2) von dem nördlich und südlich von Berlin vielfach als bodenbildend auftretenden Geschiebemergel mag diese Unterscheidung Berendts veranschaulichen.

M. Fesca hat aber (l. c.) die Unterscheidung Berendts, als der in der Praxis gebräuchlichen Bezeichnungsweise nicht entsprechend, bekämpft. Im nachstehenden sind daher, wie es allgemein üblich ist, "Oberkrume" und "Ackerkrume" als gleichwertig betrachtet.

Im allgemeinen ist die Bodenuntersuchung von der Agrikulturchemie gegenüber anderen Gebieten in den letzten Jahrzehnten vernachlässigt worden; erst in neuester Zeit hat man sich derselben wieder mehr zugewendet. Infolge dessen gewährt die Bodenanalyse dem Landwirt zur Zeit durchweg noch nicht den Nutzen, den er von ihr erwartet. Besonders kann die häufig gestellte Frage, in welcher Weise und wie stark ein Boden gedüngt werden muss, um die grösstmöglichen Ernten zu liefern, durch die Bodenanalyse bis jetzt nur eine beschränkte Beantwortung finden. In wie weit dieses zur Zeit möglich ist und welche Anhaltspunkte die Bodenanalyse für die Bonitierung und Beurteilung der Fruchtbarkeit des Bodens liefert, wird am Schlusse dieses Kapitels in "Anhaltspunkte für die Beurteilung der Güte eines Bodens nach den Resultaten der Analyse" besonders auseinandergesetzt werden. Hier sei nur hervorgehoben, dass, wenn die Bodenanalyse allgemeinen Nutzen gewähren soll, unbedingt erforderlich ist, sie einheitlich nach vereinbarten Methoden ausgeführt wird. Auch bezüglich solcher Vereinbarungen ist seit den 60 er Jahren seitens der Agrikulturchemiker wenig geschehen.

Die 2. Auflage dieses Werkes kann daher für die Bodenuntersuchung ebenso wie die 1. nur wenige Neuerungen und Verbesserungen bringen.

Vorarbeiten für die Bodenuntersuchung.

Probenahme.

1. Die Entnahme von Bodenproben erfolgt nach den von dem Verbande landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche getroffenen Vereinbarungen in folgender Weise:

"Die Aufnahme der Bodenproben geschieht je nach der Grösse der Fläche (eine möglichst gleichmässige Bodenbeschaffenheit vorausgesetzt) an 3, 5, 9, 12 oder mehr verschiedenen, in gleicher Entfernung voneinander gelegenen Stellen. Die Proben werden durch senkrechten, gleichtiefen Abstich bis zur Pflugtiefe genommen, für etwaige Untersuchung des Untergrundes bis zu 60 bezw. 90 cm Tiefe. Die Einzelproben werden entweder getrennt untersucht, oder, wenn es sich um Feststellung eines Durchschnittswertes handelt, sorgfältig gemischt, und von der Mischung ein geeignetes Quantum zur Untersuchung verwendet."

Hierzu ist zu bemerken, dass die einzelnen Bodenproben nur dann zusammengegeben und vermischt werden dürfen, wenn sie sich nach dem äusseren Ansehen und nach der vorläufigen örtlichen Prüfung auf kohlensaures Calcium mit Salzsäure als gleich erweisen. Zeigen sich die einzelnen Proben der Fläche verschieden, so macht man so viel Mischproben, als Verschiedenheiten vorhanden sind. Die Proben des senkrecht abgestochenen Obergrundes oder der Obergrundproben werden für sich, und die des Untergrundes oder der Untergrundproben ebenfalls für sich in einen trockenen, sauberen Kasten bezw. in Kästen gegeben, jede für sich innigst gemischt und von dieser Mischprobe die für die Untersuchung erforderliche Menge entnommen. Statt des Spatens bedient man sich auch zweckmässig des Schnecken- oder amerikanischen Tellerbohrers¹) (vergl. Fig. 3, S. 5), der nach jedesmaligem Einbohren auf 20 cm herausgehoben und entleert wird.

¹) Derselbe kann von der Maschinenfabrik Beermann, Berlin W., Leipzigerstr. 127, zu 16 Mk. bezogen werden.

- 2. Behufs vollständiger Untersuchung müssen wenigstens 4 bis 5 kg des Bodens zur Verfügung stehen. Die Masse lässt man an der Luft austrocknen (d. h. im Sommer bei gewöhnlicher Temperatur, zur Zeit des Winters in einem geheizten Zimmer oder in einem mässig warmen Trockenschrank bei 30—40°C. stets gegen Staub etc. sorgfältig geschützt).
 - 3. Es sind möglichst sorgfältige Notizen zu sammeln:
 - a) über den geognostischen Ursprung des Bodens;
 - b) die Tiefe der Ackerkrume und über den Zustand des zunächst unter der Ackerkrume liegenden Untergrundes, sowie über die Beschaffenheit der tieferen Schichten, wenigstens bis zu einer Tiefe von 1—2 m (Profil oder Querdurchschnitt der Ackerkrume und des Untergrundes):
 - c) die klimatischen Verhältnisse, nach allgemeiner Erfahrung, wenn nicht sorgfältige und langjährige Beobachtungen vorliegen, namentlich auch die Lage des Feldes über dem Meeresspiegel;
 - d) die Art der Bestellung und Fruchtfolge in den vorhergehenden Jahren;
 - e) die Art und Menge der stattgehabten Düngung;
 - f) die in den zunächst vorausgehenden Jahren wirklich erzielten Ernteerträge und womöglich auch über die Durchschnittserträge des betreffenden Feldes bei dem Anbau der wichtigeren Kulturpflanzen;
 - g) die praktische Beurteilung des Bodens, d. h. über die Art und Weise, wie derselbe von dem erfahrenen, in der Gegend ansässigen Landwirte, von seinem Standpunkte aus, hinsichtlich der Güte und Ertragsfähigkeit im allgemeinen beurteilt wird, auch darüber, ob vielleicht besondere Eigentümlichkeiten vorhanden sind;
- h) über den Grundwasserstand:
- i) über die Neigung des Bodens.

Fig. 3. Amerikanischer Tellerbohrer.

5. Die grösseren Steine und Steinchen werden aus dem Boden ausgesammelt oder von demselben abgesiebt, mit Wasser gut abgespült und deren mineralogische Beschaffenheit, Gewicht und ungefähre Grösse (Faustgrösse und darüber, Eigrösse, Walnussgrösse, Haselnussgrösse, Erbsengrösse) ermittelt.

Die mechanische Analyse des Bodens.

Die mechanische Bodenanalyse bezweckt die quantitative Ermittelung des Mengenverhältnisses der den Boden zusammensetzenden gröberen und feineren Bestandteile. Man zerlegt hierbei den Boden in folgende Korngrössen:

1.	Körner	grösser als	2-3	mm	Durchmesser
2.	77	von	2—1	,	,
3.	"	57	1-0,5	,,	77
4.	**	**	0,5-0,2	,,	
5.	77	**	0,2-0,1	37	**
6.	**	**	0,1-0,05	**	**
7.	**	•	0,050,01	••	•
8.		kleiner als		,	,

Die Korngrössen von mehr als 2-3 mm Durchmesser ermittelt man durch Absieben mittelst Siebe von 2-3 mm Lochweite, die anderen Körnungsprodukte durch die Schlämmanalyse.

I. Körnung mit dem Siebe.

Von der vorstehend gewonnenen lufttrocknen und unter mässigem Druck (durch leichtes Zerreiben zwischen den Händen oder mittelst eines Holzpistills in einer Reibschale) zerteilten Erde werden 500 oder 1000 g abgewogen und durch ein Sieb von 3 bezw. 2 mm Lochweite gesiebt.

Die etwa zurückbleibenden Steinchen und Fasern werden mit heissem Wasser abgespült, getrocknet, gewogen und das Gewicht derselben als Groberde notiert. Das Waschwasser, welches feine Thonteilchen enthält, wird zur Trockne verdampft und der Rückstand zu der abgesiebten Erde gegeben. Dieser Teil wird als Feinerde bezeichnet und dient für alle weiteren Untersuchungen des Bodens. Man lässt sie einige Tage an einem dunst- und staubfreien Ort bei mittlerer Temperatur in möglichst dünnen Schichten ausgebreitet liegen und bringt sie sodann in passende Gläser.

Leider herrscht über die Bezeichnung "Feinerde" keine Übereinstimmung. M. Fesca wendet die Bezeichnung "Feinerde" auf Boden unter 4 mm Durchmesser an, E. Wolff und Schöne auf einen solchen unter 3 mm Durchmesser, Grandeau auf einen solchen unter 1 mm Durchmesser; Knop bezeichnet den durch ½ mm-Sieb gegebenen Boden als "Feinerde", dagegen den Glührückstand hiervon als "Feinboden".

E. Wolff empfiehlt für alle Verwitterungsböden die Anwendung eines Siebes von 3 mm, dagegen für die angeschwemmten Böden, wenn die abgesiebten Teile kleine, runde und glatte Quarzkörner und Gesteinstrümmer bilden, feinere Siebe von 2 und 1 mm Lochweite. Sind letztere aber von eckiger Beschaffenheit mit rauher und durch Verwitterung zerfressener Oberfläche, so sollen auch bei den angeschwemmten Böden Siebe von 3 mm Lochweite angewendet werden.

Der Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche hat folgende Vereinbarungen getroffen: 1)

- 1. Die bei der mechanischen Analyse des Bodens angewendeten Siebe sind folgende:
- Das Florsieb No. 16 von Ehrhardt & Metzger in Darmstadt, seitlich gemessen: 0,09 mm, diagonal gemessen: 0,11 mm;
- 2. das Messingdrahtsieb No. 100 von Amandus Kahl in Hamburg, seitlich gemessen: 0.14—0.17 mm. diagonal gemessen: 0.22—0.24 mm;
- 3. das Messingdrahtsieb No. 50 von Amandus Kahl in Hamburg, seitlich gemessen: 0,35—0,39 mm, diagonal gemessen: 0,45—0,50 mm;
- 4. gebohrte Messingsiebe von 1, 2 und 3 mm weiten Öffnungen.
- 2. Die Ausführung der Untersuchung soll nach dem Vorschlage J. Kühns²) wie folgt geschehen:
 - a) Die zu untersuchende Bodenprobe wird in möglichst frischem Zustande soweit zerkleinert, dass bei dem späteren Sieben auf einem 5 mm-Siebe nur Steine zurückbleiben. Sie wird dann gleichmässig an einem vor Staub geschützten Orte ausgebreitet, bis sie lufttrocken geworden ist. Hierauf wird sie gewogen und durch ein 5 mm-Sieb getrennt. Die auf dem Siebe verbleibenden Steine (> 5 mm) werden durch aufgegebenes Wasser von anhängen-

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1890, Bd. 38, S. 290.

²⁾ Ebendort 1893, Bd. 42, S. 153.

den Erdteilen gereinigt und in lufttrockenem Zustande gewogen. Das Gewicht derselben wird in Prozenten des Gesamtbodens ausgedrückt.

b) Der durch das 5 mm-Sieb gefallene Boden besteht aus gröberen Gesteinstrümmern und aus der Feinerde (< 2 mm). Die ersteren werden bei Schwemmlandsböden als Kies, bei Verwitterungsböden als Grus bezeichnet und zwar:</p>

```
a) Korngrösse.

Durchmesser in mm:

Über 5 . . . als Steine (Grus, Kies).

" 5—2 . . " Grand.

" 2—1 . . . " sehr grober Sand.

" 1—0,5 . . . " grober Sand.

" 0,5—0,2 . . . " mittelkörniger Sand.

Unter 0,2 . . . " feiner Sand.

Abschlämmbare Teile (sehr feiner Sand, Mineralstaub, Thon etc.).
```

Die abschlämmbaren Teile sind durch das Mikroskop auf ihren Gehalt an grösseren und kleineren Quarzstaubkörnchen, Glimmer, Thonteilen etc. zu untersuchen.

c) Zur Ausführung der Untersuchung werden von dem durch das 5 mm-Sieb gefallenen steinfreien Boden bei feinerdigerer Beschaffenheit desselben 50 g, bei kies- oder grusreicheren Böden 100 g verwendet und zunächst in einer Porzellanschale mit einem halben Liter Wasser unter häufigem Umrühren mittelst eines Spatels so lange in gelindem Sieden erhalten, bis alle Bodenteilchen völlig zerkocht sind. Nach genügendem Erkalten giebt man die zerkochte Bodenmasse durch ein 2 mm-Sieb in einen Kühn'schen Schlämmcylinder ursprünglicher Konstruktion (Fig. 4, S. 8) (Höhe 30 cm, lichte Weite 8,5 cm, Entfernung des 1,5 cm weiten Tubus vom Boden — 5 cm). Der auf dem Siebe zurückbleibende Rückstand wird über dem Cylinder sorgfältig mit der Spritzflasche abgespült und dann an der Luft getrocknet. Durch ein 3 mm-Sieb wird derselbe in groben Kies oder Grus (5—3 mm) und in feinen Kies oder Grus (3—2 mm) getrennt und jeder Teil für sich gewogen.

Für alle Fälle ist es angezeigt, bei Mitteilung der Bodenanalyse anzugeben, auf welche Korngrösse sich die Bezeichnung der zur Untersuchung verwendeten "Feinerde" bezieht.

II. Schlämmanalvse.

Die vorstehend gewonnene Feinerde wird durch Schlämmen in weitere Körnungsprodukte zerlegt.

Die hierzu verwendeten Apparate beruhen entweder auf dem Principe, die gröberen Teile von den feineren durch ihre verschiedene Fallgeschwindigkeit im ruhenden Wasser zu trennen (Sedimentier- und Dekantierapparate) oder die Trennung durch einen aufsteigenden Wasserstrom zu bewirken (Spül- oder Schlämmapparate.

Zu der ersten Art Apparate gehören die Schlämmflasche von v. Benningsen, der Sedimentier- oder Schlämmcylinder von Knop, der von J. Kühn und der von Wagner modifizierte Kühn'sche Sedimentier- oder Schlämmcylinder, ferner derjenige von Appiani¹) und derjenige von Fadejeff bezw.

¹⁾ Wollny: Forschungen auf dem Gebiet der Agrikultur-Phys. 1894, Bd. 17, S. 291.

William. 1) Zu der Kategorie der Spülapparate gehören der Nöbel'sche Schlämmapparat, derjenige von Schöne und von Hilgard.

Ausser dem Schöne'schen Schlämmtrichter sind in Deutschland vorwiegend der Kühn'sche, der Kühn-Wagner'sche und der Knop'sche Sedimentier- oder Schlämmcylinder in Gebrauch; diese mögen hier daher kurz beschrieben werden. Bezüglich der anderen Schlämmapparate verweise ich auf F. Wahnschaffes Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung, Berlin 1887, S. 26, bezw. auf die sonst angegebene Litteratur.

1. Der Kühn'sche Schlämmeylinder.

Derselbe besteht aus einem 30 cm hohen Glascylinder von 8,5 cm lichter Weite, an dessen unterem Ende 5 cm vom Boden ein Tubus von 1,5 cm Weite angebracht ist, welcher mittelst eines Gummistopfens geschlossen wird.

Zur Ausführung des Schlämmversuchesbringt man die in der oben (S. .7) angegebenen Weise erhaltene Feinerde in den Schlämmcylinder, giebt soviel Wasser zu, dass dasselbe bis zu der 2 cm unter dem Rande des Cylinders angebrachten Marke reicht, und rührt mit einem glatten Holzstab ca. 1 Minute lang gründlich um. Dann zieht man den Rührstab schnell heraus und lässt das von ihm abfliessende Wasser in den Cylinder tropfen. Diesen lässt man 10 Minuten lang ruhig stehen, zieht dann den Stopfen aus dem Tubus und lässt das trübe Wasser ablaufen, wobei man eine Probe in einem Reagenzglase auffängt. Letzteres wiederholt man bei jedem folgenden Aufschlämmen und vereinigt die gleich grossen Proben in einem Becherglase. Nach Beendigung der Schlämmoperation wird der Inhalt des letzteren abfiltriert, die auf dem Filter bleibende Masse innig gemischt und zur mikroskopischen Untersuchung verwendet.

Nach jedem Abschlämmen schliesst man den Tubus wieder, wobei man stets sorgfältig darauf achtet, dass der Stopfen genau mit Fig. 4. Kühn'scher der inneren Wand des Cylinders abschneidet. Dann füllt man bis zur Marke, rührt um und lässt auch bei jedem folgenden Abschlämmen 10 Minuten lang ruhig stehen, um dann ablaufen zu lassen, wieder aufzufüllen und so lange damit fortzufahren, bis nach 10 Minuten langem Stehen über dem Tubus keine schwebenden Bodenpartikelchen mehr wahrzunehmen sind.

Der im Schlämmeylinder zurückbleibende Sand wird mit Hälfe der Spritzflasche in eine Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft. Damit der Sand die Luftfeuchtigkeit wieder anziehe, lässt man die Schale etwa 24 Stunden an einem vor Staub geschützten Orte stehen und wiegt dann zunächst den gesamten Sand. Hierauf siebt man erst durch das 1 mm-Sieb, dann durch das 0,5 mm-Sieb und das 0,25 mm-Sieb, um so das Gewicht des sehr groben Sandes oder Grandes (2-1 mm), des groben Sandes (1-0,5), des feinen Sandes (0,5-0,25) und des sehr feinen Sandes (< 0,25) zu erhalten. Eine bei dem Vergleich mit dem Gesamtgewicht des Sandes durch Verstäuben beim Sieben sich ergebende Differenz ist dem "schr feinen Sande" zuzurechnen. Die gefundenen Gewichtsmengen von Kies oder Grus und Sand sind in Prozenten den steinfreien lufttrockenen Bodens auszudrücken. Die Menge der abschlämmbaren Teile ergiebt sich aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen Gewichte des zur Untersuchung verwendeten steinfreien lufttrocknen Bodens (50 oder 100 g) und dem Gewicht von Kies oder Grus und Sand. — Dem Ergebnis der Schlämmanalyse ist immer das Resultat der mikroskopischen Untersuchung hinzuzustigen. Findet eine eingehendere Feststellung der mineralogischen Beschaffenheit der Feinerde nicht statt, so ist

¹) Forschungen auf dem Gebiet der Agrikultur-Physik 1895, Bd. 18, S. 225.

doch stets schätzungsweise anzugeben, in welchem Verhältnis grössere Quarzstaubkörnchen im Vergleich zu den feineren Gemengteilen in den abschlämmbaren Teilen der untersuchten Bodenprobe vorhanden sind.

Der Kühn-Wagner'sche Schlämmeylinder.

Derselbe ist eine Modifikation des Kühn'schen Schlämmcylinders; er besteht aus einem Glascylinder von 8 cm Weite und 30 cm Höhe, welcher mit einer Messing-

klappe verschlossen ist. Durch diese Messingklappe führt ein Heberohr von Messing und ein Anblasrohr.

Zu Bestimmung des Thones werden 50 g Boden (vergl. S. 7) in den Cylinder gebracht, der Cylinder bis zur Marke mit Wasser gefüllt, eingeschüttelt und 30 Minuten stehen gelassen. Hierauf wird der Messingdeckel mit Heber und Anblasrohr aufgesetzt, das Heberohr bis oben auf den Absatz eingetaucht, durch Anblasen gefüllt und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abfliessen gelassen. Das Füllen des Apparates mit Wasser, Durchschütteln und Abfliessenlassen wird so oft wiederholt, bis die ablaufende Flüssigkeit fast klar erscheint. Der im Cylinder verbleibende Rückstand (Staubsand) wird in eine Porzellanschale gespült, getrocknet und gewogen.

3. Einfache Schlämmmethode.

Um für rein praktische Zwecke verhältnismässig schnell über die feinere und gröbere Beschaffenheit eines Bodens ins Klare zu kommen, werden in ähnlicher Weise wie nach der Kühn'schen Methode 25 oder 30 g der Feinerde nach wiederholtem Aufko-

Fig. 5. Kühn-Wagner'scher Schlämmeylinder.

chen zunächst durch verschieden feine Siebe — am besten das W. Wolf'sche Sieb mit rotierenden Bürsten und Siebeinsätzen von 1, $^1/_2$, $^1/_4$ und $^1/_{10}$ mm Lochweite 1) — hindurchgespült und sodann die feinsten Teile nach ihrer verschiedenen Fallgeschwindigkeit in der Schlämmflasche oder im Schlämmcylinder voneinander getrennt.

Als Schlämmflasche verwendet man eine cylindrische Flasche von reichlich 1 I Inhalt und 20 cm Höhe; in den Hals kann mittelst eines doppelt durchbohrten Propfens eine Hebevorrichtung eingesetzt werden, bei welcher der bis auf den Boden des Gefässes hinabgehende Schenkel am unteren Ende etwas aufwärts gebogen ist. Die durch das feinste Sieb hindurchgelaufene Masse wird in die Schlämmflasche gebracht, letztere bis zu 18 cm Höhe mit Wasser aufgefüllt, tüchtig geschüttelt und eine bestimmte Zeit lang stehen gelassen, worauf man die Hebervorrichtung einsetzt und die trübe Flüssigkeit von dem Bodensatz abzieht. E. Wolf lässt nach dem Umschütteln und vor dem Abziehen gewöhnlich zuerst 1 Stunde, sodann ½ Stunde, hierauf ¼ Stunde und zuletzt nur 5 Minuten lang stehen, und nimmt für jede Zeitdauer die Operation im ganzen dreimal vor.

Anstatt der Schlämmflasche kann mit ähnlichem Erfolge ein Glascylinder (Fig. 6, 8, 8) benutzt und überall nach der Höhe der Flüssigkeitssäule die Fallgeschwindigkeit und damit der Durchmesser der kleinsten niederfallenden Bodenteilchen berechnet werden. Der von Knop benutzte umstehende Schlämmeylinder hat 4 Tubulaturen, welche übereinander in Zwischenräumen von je 10 cm angebracht sind; in dieselben werden mittelst Kautschukstöpsels Glasröhren eingesetzt, die vorn nach unten umgebogen und mit Glashähnen ver-

¹⁾ Bei einer Lochweite von weniger als 1/4 mm verstopfen sich leicht die Löcher und sind feinere Siebsätze nicht sehr dauerhaft.

an Volumen zunimmt.

schliessbar sind. Die durch das feinste Sieb, bei Behandlung mit Wasser, hindurchgegangenen Teilchen der Bodenprobe bringt man nebst dem trüben Wasser in den Cylinder, füllt diesen bis 1 dem über die oberste Tubulatur mit Wasser an und schüttelt alles durcheinander. Hierauf lässt man genau 5 Minuten ruhig stehen, öffnet dann den obersten Hahn und lässt das trübe Wasser ablaufen. Man wartet darauf weitere 5 Minuten und öffnet den 2., nach abermals 5 Minuten den 3. Hahn. Man wiederholt die Operation, bis das Wasser unmittelbar nach dem Schütteln fast keine Trübung mehr zeigt. Endlich lässt man nach dem Öffnen des 3. Hahnes sich setzen und giesst alles Wasser durch das ge-

öffnete unterste Rohr von dem Bodensatz ab. Letzterer ist der "Feinsand", während man das feinste, auf diese Weise abgeschlämmte Pulver "Staub" nennt. Den Staub kann man aus allen Schlammwässern auf einem Filter sammeln und trocknen, oder auch aus dem Verlust bestimmen. —

Um ferner noch schneller annähernden Aufschluss über die Feinheit des Kornes, sowie über den Thongehalt eines Bodens

zu erhalten, schüttelt man in einem graduierten Glasrohr oder engen Cylinder 25—30 g Erde mit einer 1% jegen Salmiaklösung stark durch, und nachdem der Boden durch ruhiges Hinstehen sich gesetzt hat, beobachtet man, inwiesern hierdurch eine Veränderung des Fig. 6. Knop'scher Volumens gegenüber der lufttrocknen Masse eingetreten ist. Der schlämmcylinder reine Sandboden verändert hierbei sein Volumen fast gar nicht, bei sehr feinkörniger Beschaffenheit kann sogar eine Verminderung um einige Prozente eintreten, während ein lehmig-sandiger Boden um 10—20, ein Boden von mittlerem Thon- und Humusgehalt, überhaupt von besonders günstiger physikalischer Beschaffenheit um 30—50, und ein zähthoniger Boden bis zu 100 und mehr Prozent

4. Der Schöne'sche Schlämmapparat.

Derselbe wird zweckmässig in folgender Weise zusammengestellt:

- 1. Aus einem möglichst flachen 30—40 l fassenden Wasserkasten A (S. 11), der in einer Höhe von etwa 2—3 m über dem Schlämmapparat angebracht sein muss;
- 2. aus einem Tisch B von ¹/₂ m Höhe mit 2 Öffnungen zur Aufnahme für die beiden Schlämmtrichter;
 - 3. aus einem 6-8 l fassenden starkwandigen Standglase C;
- 4. aus dem eigentlichen Schlämmapparate mit den beiden Schlämmtrichtern E und D, dem Piëzometer F und der Verbindungsröhre G. Die beiden Trichter E und D sind konisch geformte Glasgefässe, deren untere Partie halbkreisförmig gebogen in aufwärts geführte Röhren a₁ und a sich fortsetzt. Das Schnabelrohr des kleinen Trichters wird mit dem Wasserkasten durch einen Kautschukschlauch verbunden, indem ein Glashahnrohr b eingeschaltet wird. Die Verbindung der beiden Trichter wird hergestellt durch eine halbkreisförmig gebogene Glasröhre, welche auf der einen Seite einen in den Hals des kleinen Trichters passenden Pfropfen, auf der anderen Seite einen kurzen Kautschukschlauch zur Verbindung mit Trichter E trägt. Kurz unter dem Hals des grossen Trichters befindet sich der vollkommen cylindrische Teil f e, der eigentliche Schlämmraum. Derselbe ist 10 cm lang und möglichst genau 5 cm im Durchmesser.

In den Hals des Schlämmtrichters E ist mittelst eines Korkes die Piëzometerröhre F eingeschoben. Letztere ist eine etwa 1 m lange Barometerröhre, welche an ihrem unteren Ende bei d und g zweimal knieförmig unter einem Winkel von $40-45^{\circ}$ gebogen ist. Die Biegung muss kurz sein, ohne dass das Innere der Röhre verengt ist. Die lichte Weite der Röhre soll möglichst genau 3 mm betragen.

Bei g befindet sich als Ausflussöffnung eine kreisrunde Öffnung von 1,5 mm Durchmesser so augebracht, dass der Ausflussstrahl schräg nach unten gerichtet ist.

Der Schenkel g F, etwa 1 m lang, dient zum Messen des Druckes, unter dem das Wasser bei g ausfliesst, und ist mit einer Skala versehen, deren Nullpunkt am Boden der Röhre liegt. Die Piëzometerröhre ist auf den ersten 10 cm in mm, von 10—50 in ¹/₂ cm und darüber in ganze em eingeteilt.

Vor der Benutzung des Apparates muss man ermitteln, in welcher Beziehung die Geschwindigkeit des Wassers in dem Schlämmfaume f—e zu der entsprechenden Höhe der Wassersäule im Piëzometer steht. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit

Fig. 7. Schöne'scher Schlämmapparat.

des Wassers in f—e ermittelt man zuerst den Rauminhalt des cylindrischen Teiles, indem man den Trichter bis e mit Wasser füllt, diese Stelle genau durch eine Marke fixiert und nun eine bestimmte Menge Wasser, etwa 50 ccm, hinzulaufen lässt. Durch Messen der 50 ccm-Wassersäule mit einem Massstabe von der eingezeichneten Marke bis zum Niveau der Flüssigkeit erfährt man die Höhe derselben. Durch Division des Rauminhaltes also 50 ccm durch die Höhe erfährt man den Querschnitt des Schlämmraumes.

Zur Bestimmung der Schlämmgeschwindigkeit, also des Auftriebes, den jedes Wasserteilchen pro Sekunde im Schlämmraum erfährt, setzt man den Apparat zusammen, öffnet bei b den Hahn so weit, dass aus der Öffnung g das Wasser nur in schnell aufeinander folgenden Tropfen ausfliesst, und lässt nun, nachdem alle

i

Luftblasen aus dem Apparat entfernt sind, das austropfende Wasser in einen untergestellten Messkolben ausfliessen. Aus der Zeit t, welche erforderlich ist, bis sich das Messgefäss füllt, und dem Querschnitt Q des Schlämmraumes wird die Stromgeschwindigkeit c = mm pro Sekunde nach folgender Formel berechnet:

$$c = \frac{\frac{m}{t}}{Q} \begin{cases} d. \ h. \ man \ dividiert \ die \ ausgeflossene \ Wassermenge \ m \ in \ ccm \ durch \ die \ verbrauchte \ Zeit \ t \ in \ Sekunden \ und \ dividiert \ diesen \ Quotienten \ durch \ Q, \ den \ Querschnitt \ des \ Schlämmraumes, \ in \ qmm. \end{cases}$$

Da man bei Schlämmversuchen eine ganz bestimmte Schlämmgeschwindigkeit zu haben wünscht, so berechnet man aus 2 Versuchen bei verschieden starker Ausflussmenge die Geschwindigkeit und sieht nun, welche sich der gewünschten Geschwindigkeit nähert. Durch weiteres Experimentieren erfährt man aus 3—4 Versuchen die bei den Schlämmversuchen anzuwendende Geschwindigkeit.

Da man bei Schlämmanalysen meist zwei oder drei Geschwindigkeiten anzuwenden wünscht, so hat man das Experiment bei den entsprechenden höheren Druckhöhen zu wiederholen.

Hat man durch Versuche die gewünschte Schlämmgeschwindigkeit gefunden, so liest man den Wasserstand am Piëzometer ab, notiert sich die Höhe desselben, auf welche später beim eigentlichen Schlämmversuch wieder einzustellen ist.

Da geringe Unterschiede in der Konstruktion der Apparate wesentlichen Einfluss haben auf Ausflussgeschwindigkeit, Wasserstand im Piëzometer und Schlämmgeschwindigkeit, so lassen sich keine bestimmten Zahlen der Wassersäule im Piëzometer für die bezüglichen Schlämmgeschwindigkeiten angeben, sondern es bedarf jeder Apparat einer Einstellung, die dann für alle späteren Versuche massgebend ist.

Ausser dieser empirischen Einstellung lässt sich die Schlämmgeschwindigkeit berechnen nach dem Gesetze der Ausflussgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Reibungswiderstände und der Kapillarattraktion. Die entsprechenden Formeln sind angegeben in Wahnschaffes Anleitung für Bodenuntersuchungen, Berlin 1887, S. 31—34.

Zur Ausführung des eigentlichen Schlämmversuches werden 50 g durch ein Sieb von 2 mm Maschenweite gesiebte Erde bis zur vollständigen Zerteilung mit 300 ccm Wasser gekocht; die breiartige Masse lässt man bis zum Erkalten absetzen, giesst den suspendierten Schlamm mit der grösten Menge des Wassers in den grossen Trichter E, während der gröbere Bodensatz in den kleinen Trichter D gespült wird. Während des Einspülens der Probe lässt man durch geringes Öffnen des Hahnes b Wasser zufliessen, um ein Festsetzen der Körner in dem engen Teile des Trichters zu verhindern. Hat man die ganze Masse in die Trichter hineingebracht, so werden letztere mit Wasser vollkommen gefüllt, wobei zu vermeiden ist, dass Luftblasen zurückbleiben, und nun der Apparat zusammengesetzt. Man öffnet alsdann den Zuflusshahn b so, dass die für die erste gewünschte Geschwindigkeit gefundene Höhe im Piëzometer erreicht ist. Das aus der Öffnung g herausfliessende bezw. austropfende Wasser wird je nach der Menge der im Objekt enthaltenen Thonmenge längere oder kürzere Zeit gebrauchen, bis die feinsten Teilchen fortgewaschen sind, wozu zuweilen 8 l Wasser und darüber erforderlich sind.

Sobald Klärung in der oberen Partie des grossen Trichters eingetreten ist, wird das untergestellte Becherglas mit dem ersten Schlämmprodukt bei Seite gestellt, ein anderes Becherglas untergeschoben und nun auf die zweite gewünschte Geschwindigkeit eingestellt. Man erhält so in den verschiedenen, der Reihe nach untergestellten Bechergläsern die gewünschte Anzahl Schlämmprodukte von bestimmter Korngrösse. Nach einigen Stunden haben sich die Teilchen so weit gesetzt, dass

man. ohne Verluste zu erleiden, den grössten Teil des Wassers abgiessen kann. Die Reste, wie auch die in den Schlämmtrichtern zurückgebliebenen gröberen Teile spült man in tarierte Porzellanschalen, verdampft das Wasser auf dem Wasserbade und bringt durch 6 stündiges Stehen an der Luft die einzelnen Produkte auf den lufttrocknen Zustand, worauf durch Wägen derselben ihre Menge festgestellt wird. Die feinsten abgeschlämmten Teilchen bestimmt man, da ihr völliges Absetzen oder die Verdampfung der gesamten Wassermenge zu lange dauert, aus der Differenz.

Bei der ersten Stromgeschwindigkeit von 0,2 mm pro Sekunde werden die seinsten Teilchen bis 0,01 mm Korngrösse abgeschlämmt.

Eine Stromgeschwindigkeit von 0,5 mm pro Sekunde giebt staubseine Teilchen von 0.01—0.02 mm Korngrösse.

Eine Stromgeschwindigkeit von $2,0\,$ mm pro Sekunde liefert Staubsand von $0,02-0,05\,$ mm Korngrösse.

Der im grossen Trichter verbliebene Rückstand ist Feinsand von 0.05 bis 0.1 mm Korngrösse.

Der Rückstand aus dem kleinen Trichter enthält Grobsand von 0,1—0,2 mm Korngrösse, oder auch specifisch schwere Metallteilchen, welche zuweilen im Boden angetroffen werden.

Bodenteile, wie Kies und Steinchen von über 0,2 mm Korngrösse sind durch die entsprechenden Siebe abgeschieden und werden ebenfalls durch Wägung bestimmt.

Will man die einzelnen Schlämmprodukte chemisch analysieren, so empfiehlt es sich, zum Schlämmen destilliertes Wasser zu verwenden.

Um das Schlämmen mit destilliertem Wasser bei konstantem Druck auszuführen, hat F. Wahnschaffe in seiner Anleitung zur Bodenuntersuchung S. 37 einen zweckmässigen Apparat angegeben, auf welchen hier verwiesen sei.

A. Mayer¹) hat den Apparat von Schöne in der Weise abgeändert, dass er das Piëzometer durch eine einfache Glasröhre von 3—4 mm lichter Weite, die in Centimeter eingeteilt ist, ersetzt und daneben in dieselbe Tubulatur eingesetzt eine gewöhnliche, ungefähr in einem halben rechten Winkel nach abwärts geneigte Ausflussröhre anbringt; ferner wird der Schlämmapparat unten durch einen Glashahn abgeschlossen.

E. W. Hilgard³) hat einen neuen, von den bisherigen Schlämmapparaten grundsätzlich verschiedenen Apparat für die Schlämmanalyse des Bodens vorgeschlagen, dessen Princip auf dem Aneinanderhaften kleiner Teilchen, der sogenannten Flockenbildung in schlammartigen Massen, unter bestimmten Umständen beruht. Da die Erfahrungen über dieses Verfahren noch nicht abgeschlossen sind, so muss ich mich auf eine Erwähnung desselben [vergl. die Kritik von A. Mayer³), wo sich auch eine Abbildung des Apparates befindet, und die Gegenäusserung von E. Hilgard⁴)] beschränken⁵).

¹⁾ Wollny: Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik 1882, Bd. 5, S. 228.

⁵⁾ Ebendort 1879, Bd. 21, S. 441.

⁵⁾ Ebendort 1896, Bd. 19, S. 193.

⁴⁾ Ebendort 1896, Bd. 19, S. 402.

⁵⁾ Für etwaige Versuche nach diesem Verfahren empfiehlt es sich, den Apparat selbst durch Herrn Professor Dr. E. W. Hilgard in Berkeley (Kalifornien) zu beziehen.

Die chemische Analyse des Bodens.

Die hierüber getroffenen Vereinbarungen des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche lauten wie folgt:

"Zur chemischen Analyse nimmt man den durch trockenes Absieben mittelst des 3 mm-Siebes erhaltenen Feinboden 1) und zwar in lufttrockener, nicht durch vorheriges Erhitzen veränderter Form. Die gröberen Bodenteilchen und Steinchen sind nach Abspülen mit Wasser ihrer Quantität und mineralogischen Beschaffenheit nach möglichst genau zu bestimmen, ebenso die Gemengteile des Feinbodens mit der Lupe zu untersuchen.

Bei gewöhnlicher, möglichst rasch auszuführender Bodenanalyse wird Wassergehalt, Glühverlust, Stickstoff- und Humusgehalt bestimmt und ausserdem nur der nach unten angegebener Vorschrift erhaltene Extrakt auf seine Bestandteile untersucht.

Sämtliche Analysenresultate sind auf getrockneten Boden (100 $^{\rm 0}$) zu berechnen.

Zur Bestimmung des Glühverlustes wird der Boden bei 140 °C. getrocknet, geglüht, mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und wieder schwach geglüht.

Bei Moorboden und stark humosem Boden ist das letztere Verfahren nicht zulässig.

Der Humusgehalt ist nach der von G. Loges beschriebenen Methode zu ermitteln (vergl. S. 15).

Zur Bereitung des sauren Bodenextraktes wird vorgeschlagen:

- a) auf 1 Gewichtsteil Boden 2 Volumteile $25\,^0/_0$ iger Salzsäure (unter Berücksichtigung der Karbonate des Bodens) unter öfterem Umschütteln 48 Stunden bei Zimmertemperatur, oder
- b) auf 1 Gewichtsteil Boden 2 Volumteile 10% jeer Salzsäure (unter Berücksichtigung der Karbonate des Bodens) unter häufigem Umschütteln 3 Stunden lang auf dem Wasserbade einwirken zu lassen.

Die bei der quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandteile des Extraktes anzuwendenden Methoden sind im allgemeinen bekannt und können wenigstens vorläufig dem Ermessen eines Jeden überlassen bleiben. Dagegen ist es wünschenswert, dass auch bei gewöhnlichen, rasch auszuführenden Bodenanalysen die physikalische Beschaffenheit einige Berücksichtigung findet, und zwar ebenso wie die mechanische Beschaffenheit des Bodens unter Anwendung möglichst einfacher Methoden ermittelt wird, insbesondere die Wasserkapacität und Kapillarität des Bodens."

Bei der weiteren Untersuchung des Bodens kommen folgende Verfahren in Betracht:

I. Bestimmung der Boden-Konstituenten.

Unter "Boden-Konstituenten" sind die einzelnen, chemisch und physikalisch unterschiedlichen Bestandteile (Gemengteile) des Bodens, nämlich ausser Wasser: Humus, Karbonate, Sulfate, aufgeschlossene Silikatbasen, Thon, Silikate und Sand zu verstehen.

¹) Nach dem Vorschlage von J. Kühn wird die durch trockenes Absieben mittelst des 2 mm-Siebes erhaltene Feinerde verwendet.

1. Bestimmung des hygreskopischen oder mechanisch absorbierten Wassers.

10—20 g Boden werden in Trockenkölbehen im Luft- oder Dampfbade bei 100°C. bis zur Konstanz des Gewichtes getrocknet.

Zur Kontrolle kann man auch 5 g Boden 2—3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure austrocknen lassen.

2. Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers (bezw. Glühverlustes).

Jeder Boden enthält ausser dem mechanisch absorbierten Wasser noch chemisch gebundenes Wasser in den Hydroxyden, Gips, Thon etc., welches bei 100°C. und selbst bei 125—150°C. nicht verflüchtigt wird. Dieses lässt sich auf direkte Weise nicht bestimmen. Denn durch Glühen des Bodens wird auch der Humus zerstört und neben dem chemisch gebundenen Wasser auch ein Teil des Humus mit bestimmt. Das chemisch gebundene Wasser lässt sich daher nur in der Weise ermitteln, dass man den Gesamt-Glühverlust des Bodens bestimmt und hiervon die unter 1. gefundene Menge hygroskopischen Wassers und die unter 3. gefundene Menge Humus abzieht; die Differenz giebt dann wenigstens ziemlich annähernd die Menge des chemisch gebundenen Wassers.

Die Bestimmung des Gesamt-Glühverlustes erfolgt entweder in der S. 14 angegebenen Weise oder auch derart, dass man etwa 10 g des Bodens möglichst schwach glüht, bis aller Humus zerstört und verbrannt ist. Darauf wird der Glührückstand wiederholt mit kohlensaurem Ammon befeuchtet, auf dem Wasserbade eingetrocknet, zur Verflüchtigung des kohlensauren Ammons schwach geglüht und diese Operation so oft wiederholt, bis keine Gewichtsveränderung mehr eintritt. 1)

Knop bestimmt den Gesamt-Glühverlust in der Weise, dass er 2 g Boden, d. h. Feinerde vorsichtig glüht, bis alles Organische eben verbrannt ist, sodann den Boden mit dem gleichen Volumen vorher fein geriebener reiner Oxalsäure bis zum Schmelzen derselben und darauf weiter erhitzt, bis die Oxalsäure eben zersetzt ist. Hierauf lässt man erkalten und wägt, vermischt nochmals mit der Hälfte der Oxalsäure, glüht und wägt wieder und so fort, bis das Gewicht konstant geworden ist.

3. Bestimmung des Humus.

Für die Bestimmung des Humus sind zwei Verfahren in Gebrauch:

a) Bestimmung des Humus durch Elementaranalyse.

Für eine sehr genaue Bestimmung des Kohlenstoff- (bezw. Humus-) Gehaltes muss nach G. Loges²) die Verbrennung des Bodens mit Kupferoxyd nach der Elementaranalyse angewendet werden.

5—10 g Boden werden, um die fertig gebildete Kohlensäure auszutreiben, in Hofmeister'schen Glasschälchen mit verdünnter Phosphorsäurelösung — die von einigen Seiten vorgeschlagene schweflige Säure ist nicht so empfehlenswert — auf

¹) Bei hohem Gehalt des Bodens an kohlensauren Erden kann auch so noch leicht Kohlensäure mit verflüchtigt werden. Man muss alsdann die Menge dieses Verlustes event. durch eine Bestimmung der Kohlensäure in dem Boden vor und nach dem Glühen kontrollieren und darnach den Gesamt-Glühverlust korrigieren.

Umgekehrt findet man bei vorhandenen grösseren Mengen Eisenoxydul, welches beim Glühen in Oxyd übergeht, etwas zu wenig Glühverlust. Dieser Fehler ist event. durch Bestimmung des Eisenoxyduls und Abziehen des demselben entsprechenden Oxyd-Sauerstoffs vom Gesamt-Glühverlust zu korrigieren.

²⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1883, Bd. 28, S. 229.

dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der eingetrocknete Boden samt Glasschälchen mit pulverigem Kupferoxyd vermischt und in eine 60 cm lange Verbrennungsröhre gefüllt; an die mit Boden vermischte feinpulverige Kupferoxydschicht schliesst sich — durch Asbestpropfen abgetrennt — eine 20 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd, hieran zur Reduktion des entstehenden Stickoxyds eine 10 bis 12 cm lange Kupferdrahtspirale — oder auch eine ebenso lange Schicht von ganz feinem Silberdraht, welcher neben Reduktion des Stickoxyds auch Chlor zurückhält —; man verbindet die Verbrennungsröhre in üblicher Weise zunächst mit einem Chlorcalciumrohr, dieses mit einem Kaliapparat und verfährt im übrigen genau wie bei einer Elementaranalyse.

Die Gewichtszunahme des vorher gewogenen Kaliapparates ergiebt die aus dem Humus gebildete Menge Kohlensäure.

Hat man die fertig gebildete Kohlensäure des Bodens nicht vorher durch Phosphorsäure ausgetrieben, sondern den Boden direkt verwendet, so muss man erstere für sich bestimmen und von der Gesamtmenge Kohlensäure abziehen.

b) Bestimmung des Humus durch Chromsäure bezw. saueres chromsaures Kalium.

Weniger genauere Resultate liefert die Bestimmung des Humus durch Oxydation mit Chromsäure, wodurch einige Humusverbindungen nicht vollständig oxydiert werden.

5—10 g Boden werden in einem Kochfläschchen mit 20 ccm Wasser und 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, vorsichtig umgeschüttelt, unter mehrmaligem Ausziehen der Luft aus dem Fläschchen stehen gelassen, bis das Gemisch erkaltet und die im Boden vorhandene fertig gebildete Kohlensäure vollständig entfernt ist. Darauf giebt man 5 g reine Chromsäure — auf 1 Teil vermutlich vorhandener organischer Substanz 15—20 g freie Chromsäure, von Kaliumbichromat entsprechend etwa ½ mehr, also 7—8 g pro 5—10 g Boden, oder etwa 25—30 g pro 1 Teil organischer Substanz — in das Fläschchen, verbindet dieses rasch mit einem Apparat,¹) welcher zunächst Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Chlorcalciumrohr für die Absorption des mitgerissenen Wassers enthält, und daran anschliessend einen vorher gewogenen Geissler'schen Kaliapparat zur Absorption der Kohlensäure. Der Kaliapparat enthält Kalilauge, welche durch Lösung von 1 Teil Kalihydrat in 1 Teil Wasser hergestellt ist.

Nach erfolgter Zusammenstellung des Apparates erwärmt man die Mischung im Kölbchen anfangs nur sehr schwach, zuletzt aber bis auf 90—95° C., erhält die Flüssigkeit eine Zeit lang auf dieser Temperatur, entfernt alsdann die Lampe, leitet einige Zeit kohlensäurefreie Luft durch den ganzen Apparat und ermittelt die Gewichtszunahme des Kaliapparates.

Die Kohlensäure-Bestimmung wird wenigstens 1 mal wiederholt; wenn die erhaltenen Resultate nur wenig voneinander abweichen, nimmt man aus denselben das Mittel.

Um aus dem Kohlenstoffgehalt des Bodens die Menge der wasser- und stickstofffreien Humussubstanz wenigstens annähernd zu berechnen, pflegt man in dem Humus $58\,^{\circ}/_{\circ}$ C anzunehmen und demnach die gefundene Kohlensäure mit 0,471, oder den aus letzterer berechneten Kohlenstoff mit 1,724 zu multiplizieren.

Die Differenz im Gewichte des so berechneten Humus (+ dem direkt bestimmten Gesamt-Stickstoff im Boden) und des Glühverlustes des bei 100° C. getrockneten

¹) Als solcher kann zweckmässig der Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat von R. Finkener dienen.

Bodens ist als chemisch oder überhaupt als fest gebundenes Wasser zu bezeichnen, welches bei 100° C. nicht flüchtig ist.

4. Bestimmung der kohlensauren Erden.

Die kohlensauren Erden spielen selbst in geringen Mengen als Boden-Konstituenten eine bedeutsame Rolle. Bei geringen Mengen vorhandener Kohlensäure kann letztere ausschliesslich als an Kalk gebunden angesehen werden, und berechnet man die Menge des vorhandenen kohlensauren Kalkes durch eine einfache Kohlensäure-Bestimmung.

a) Bestimmung der Kohlensäure.

α) Aus dem Gewichtsverlust. Das Verfahren beruht darauf, dass man in einem vorher beschickten und gewogenen Kohlensäure-Bestimmungsapparat, z. B. dem von Mohr etc., die Kohlensäure durch verdünnte Salzsäure (1:10) und schwaches Erwärmen austreibt, nach dem Erkalten den Rest der im Apparat noch vorhandenen Kohlensäure entweder durch Evakuieren oder Durchleiten von Luft mittelst eines Aspirators entfernt, dann den Apparat wieder wägt und den Gehalt an Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust berechnet.

Man wägt von dem Boden je nach dem Gehalt an Kohlensäure 1—5 g ab, trocknet diese erst eine Stunde lang im Trockenschrank und bringt sie alsdann in einen Kohlensäure-Bestimmungsapparat.

β) Durch direkte Wägung. Handelt es sich um eine möglichst genaue Bestimmung der Kohlensäure, so werden 1—5 g der vorher 1 Stunde bei 100°C. getrockneten Erde in ein mit doppelt durchbohrtem Kork versehenes Kölbchen gebracht; durch die eine Öffnung des Korkes führt ein Trichterrohr his auf den Boden des Kölbchens, durch die andere ein Ableitungsrohr. Letzteres wird mit Waschapparaten, die konzentrierte Schwefelsäure und Chlorcalcium zur Absorption des mitgerissenen Wassers enthalten, verbunden und daran schliesst sich ein Geissler'scher Kaliapparat, der vorher gewogen worden ist.

Nachdem man den Boden in das Entwickelungs-Kölbehen gegeben hat, wird der Apparat geschlossen, durch das Trichterrohr verdünnte Salzsäure zugegeben, zum schwachen Sieden erwärmt, schliesslich kohlensäurefreie Luft durchgeleitet und der vorgelegte Kaliapparat wieder gewogen. Die Gewichtszunahme ergiebt die Menge Kohlensäure. Die Zusammenstellung eines derartigen Apparates ist jedem Chemiker geläufig; sehr zweckmässig ist der Kohlensäure-Bestimmungsapparat dieser Art von R. Finkener.

Über die volumetrische Bestimmung der Kohlensäure in kalkreichen Böden vergl. unten "Mergel" bezw. "Kalkstein".

b) Bestimmung der kohlensauren Erden durch Auskochen mit Ammoniumnitrat.

Ist neben erheblicheren Mengen Calciumkarbonats auch Magnesiumkarbonat anzunehmen und zu bestimmen, so benutzt man hierzu die Eigenschaft des Ammoniumnitrats, sich mit den kohlensauren Erden in kohlensaures Ammon und salpetersaure Erden umzusetzen.

1—2 g des möglichst fein gepulverten und bei 100°C. getrockneten Bodens werden in eine Porzellanschale gegeben, mit 20 ccm einer konzentrierten Ammoniumnitratlösung unter Bedecken mit einem Uhrglase ½ Stunde lang gekocht, indem man zum Schluss das verdunstete Wasser durch Zusatz von heissem Wasser ersetzt, um eine Abscheidung von Ammoniumnitrat zu vermeiden.

Nachdem sich der Boden abgesetzt hat, dekantiert man die heisse Lösung durch ein Filter in einem Heisswasser-Trichter, wiederholt das Auskochen noch 2 mal und wäscht mit einer etwas verdünnteren heissen Lösung von Ammoniumnitrat aus.

Das mit Wasser stark verdünnte Filtrat wird bis zum Kochen erhitzt, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, der Kalk in bekannter Weise mit Ammoniumoxalat gefällt und nach dem Trocknen und Glühen als CaO gewogen.

Das Filtrat vom Kalkniederschlage wird in einer Porzellanschale auf etwa die Hälfte eingedampft, mit einer Lösung von Natriumphosphat und darauf mit Ammoniak — bis zu ¹/₈ der ganzen Lösung — versetzt. Nach 12—24 stündigem Stehen wird das ausgeschiedene phosphorsaure Ammon-Magnesium abfiltriert und in bekannter Weise als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

5. Bestimmung des Gipses.

Knop rechnet zu den Bodenkonstituenten auch den Gips, welcher wasserhaltig als Gips oder Marienglas, wasserfrei als Anhydrit oder Karstenit in der Natur vorzukommen pflegt. Für gewöhnlich jedoch ist der Gips in der Ackererde nur in sehr geringer Menge vorhanden und kann deshalb als Bodenkonstituent von untergeordneter Bedeutung vernachlässigt werden.

Wo seine Ermittelung notwendig erscheint, bestimmt man im salzsauren Auszuge des Bodens die Schwefelsäure und berechnet aus dieser den Gipsgehalt (vergl. weiter unten S. 30). Knop kocht eine entsprechende Menge Erde (2 g) mit einer Lösung von schwefelsäurefreiem Natriumkarbonat (20 g), womit sich der Gips in Natriumsulfat und Calciumkarbonat umsetzt, und bestimmt die Schwefelsäure im Filtrat.

6. Bestimmung der aufgeschlossenen Silikatbasen.

Hierunter versteht man die durch Verwitterung aus den thonliefernden Silikaten ausgeschiedenen Mono- und Sesquioxyde (Aluminiumhydroxyd und Ferrihydroxyd); die Menge derselben giebt uns daher den Grad der Verwitterung eines Bodens an und steht im allgemeinen die Qualität eines Bodens im geraden Verhältnis zu dem Gehalt an aufgeschlossenen Silikatbasen. Leider besitzen wir kein Mittel, die Menge der aufgeschlossenen Silikatbasen genau quantitativ zu bestimmen.

Verdünnte Säuren greifen auch einzelne Silikate als solche an. Die Menge Sesquioxyde, welche in einer Ackererde frei enthalten sind, hat man durch weinsaures Ammonium auszuziehen und zu bestimmen versucht, indes hat sich herausgestellt, dass dieses Lösungsmittel ebenfalls die fein verteilten Silikate angreift.

Knop ermittelt daher¹) in der humus- und wasserfreien Feinerde, in dem sogenannten Feinboden, die neben Calciumsulfat und den kohlensauren Erden vorhandene Gesamtmenge an Kieselsäure, Sesquioxyden und Monoxyden, ferner den Gehalt an "Kieselsäure-Thon", worunter er den in verdünnter Salzsäure unlöslichen humusfreien Rückstand versteht, und erhält die Menge der aufgeschlossenen Basen durch Subtraktion der Menge des "Kieselsäure-Thons" von den Silikaten.

Das Aufschliessen der Silikate geschieht in der Weise, dass man 1 g des vorher mit Oxalsäure auf konstantes Gewicht gebrachten Feinbodens mit 10 g kohlensaurem Kalium-Natrium zusammenschmilzt. Man nimmt die Schmelze aus

¹) Knop: Die Bonitierung der Ackererde 1873 und Landw. Versuchs-Stationen 1874, Bd. 17, S. 70.

dem Tiegel, reinigt den letzteren, spült seinen Inhalt in eine Abdampfschale, fügt die zerkleinerte Schmelze hinzu und übergiesst mit etwa 150 ccm Wasser. Bei mässigem Erwärmen ist die Masse binnen 2 Stunden vollständig erweicht. Hierauf wird mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft und die Kieselsäure, sowie im Filtrat die Sesquioxyde in bekannter Weise bestimmt. Die Monoxyde findet man aus dem Verlust; man addiert Calciumsulfat, die Karbonate von Calcium und Magnesium, Kieselsäure und Sesquioxyde zusammen und subtrahiert von 100 Feinboden. Natürlich kann eine solche Bestimmung der Monoxyde sehr wenig genau sein, da darauf alle Fehler der Analyse zusammenfallen. Bezüglich der Sesquioxyde ist es sehr wünschenswert, dass nicht allein die Gesamtmenge, sondern auch Eisenoxyd und Thonerde jedes für sich bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Kieselsäure-Thons verfährt man, nachdem die kohlensauren Erden vorher bestimmt sind, genau nach folgender Vorschrift:

2 g Feinerde werden mit 50 ccm verdünnter Salzsäure, welche genau $5\,^{\circ}/_{0}$ Chlorwasserstoff enthält, übergossen, dann für jedes Prozent von kohlensaurem Magnesium 0,87 g HCl und für jedes Prozent von kohlensaurem Calcium 0,73 g HCl mehr hinzugefügt und zur Trockne verdunstet. Darauf übergiesst men den Rückstand mit 100 ccm Wasser, fügt je nach dem Humusgehalt 1—2 g krystallisierter Chromsäure hinzu, erhitzt, ohne gerade zu kochen, bis der Humus zerstört ist, entfernt vom Feuer, giesst 20 ccm gewöhnlicher konzentrierter Salzsäure hinzu, mischt, bringt das Ganze auf das Filter und wäscht den Rückstand aus, bis die Flüssigkeit absolut farblos abläuft, trocknet, glüht und wägt; das Filter wird mit verbrannt. Dieser Rückstand wird als "Kieselsäure-Thon" aufgeführt; die Differenz zwischen demselben und der Gesamtmenge der Silikate zeigt an, wie viel an aufgeschlossenen Basen vorhanden ist.

Das Schema, welches Knop den Bodenanalysen giebt, ist hiernach z.B. folgendes:

In 100 Teilen Feinerde:

Glühverlus	t {	Hyg Geb Hur	grosk. V undenes nus .	Vasse Wa	er ssei	• .				•						•		
Feinboden				 In										•	•			17,2°/ ₀ 82,8', 100°/ ₀
Sulfat von	Ca	lciun	n															0,2 °/ ₀
Sulfat von Karbonat	ſ	yon	Calciu	n.														6,6°/ ₀
	ĺ	,-	Magne	sium														1,2 ,
									•								_	7.8 %
	,	Kies	selsäure										_					7,8 % 77,0 % 13,5 , 1,5 ,
Silikat	J	Seso	nióxvd	a .	Ċ		•	•	•	•		•	Ċ					13.5
Silikat	Ì	Mon	oxvde		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		1.5 _
	•	MICH	ion y de		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	-	
77. 1	m																	92,0 %
Kieselsäure-Thon				•	•	•	•	•	•	٠	٠	٠	٠	٠	•	•	82,7 ,	
						9,3 ,												
Absorption	(V	ergL	weiter	unte	n)		•							•	•	•		134,0 r
																		2+

7. Bestimmung des Thones.

a) Durch mechanische Analyse.

Bei einer Schlämmgeschwindigkeit von 0,2 mm im Schöne'schen Schlämmtrichter erhält man fast reinen Thon und die grösste Menge desselben; bei einer Schlämmgeschwindigkeit von 2,0 mm sämtlichen im Boden enthaltenen Thon neben Feinsand.

Knop verfährt zur mechanischen Trennung des Thones vom Sand der Feinerde wie folgt: 5 g Feinerde werden zur Entfernung der kohlensauren Erden erst mit Salzsäure ausgelaugt, darauf zur Zerstörung des Humus mit 1—2 g Chromsäure gekocht, wieder mit einer reichlichen Menge Salzsäure in der Siedehitze behandelt, dekantiert und mit Wasser durch Dekantation ausgewaschen.

Zur weiteren Behandlung bereitet man sich eine Auflösung von 50 g Seife in 1 l schwachem Spiritus, so dass die Mischung etwa 50% Alkohol enthält. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten, wird aber in gelinder Wärme leicht wieder flüssig. Den mit Salzsäure und Chromsäure behandelten Bodenrückstand übergiesst man erst mit 100 ccm destilliertem Wasser, setzt etwa 100 ccm Seifenlösung hinzu und kocht einige Zeit; die thonigen Teile werden in der Seifenlösung schwebend erhalten; darauf giesst man den Inhalt der Schale in eine grössere Schale von etwa 1 l Inhalt, in welche man vorher ein halbes Liter destilliertes Wasser und etwas Seifenlösung gegossen hat.

Der Inhalt der kleinen Schale wird in der grösseren ausgewaschen, das Ganze absetzen gelassen und der Rückstand mit Seifenwasser so lange nachgewaschen, bis alle thonigen Teile entfernt sind. Der Rückstand wird getrocknet und als Quarzsand gewogen.

Hat man eine 2. Probe von 5 g Feinerde nur mit Salzsäure und Chromsäure behandelt, getrocknet und gewogen, so erhält man die Summe von Thon und Quarzsand und nach Abzug des letzteren die Menge Thon.

Diese Bestimmung des Thones (bezw. Sandes) ist aber nach Knop nur eine annähernde, weil der durch Seifenlösung schwebend gehaltene Thon auch noch feinste Quarzteilchen und etwas Alkali von der Seife einschliesst.

b) durch chemische Analyse.

Will man in den bei 0,2 und 2,0 mm Geschwindigkeit getrennten Schlämmprodukten eine besondere Thonbestimmung durch chemische Analyse ausführen, so werden sie nach dem Trocknen und Wägen wieder vereinigt und genau gemischt. Von den gemischten thonreichen Schlämmprodukten — feine Thone, Löss- und Mergelsande können nach der Pulverung im Achatmörser direkt verwendet werden — werden 1—2 g in einem Wägeröhrchen erst anhaltend bei 100° C. getrocknet, darauf in ein weiteres ca. 40 cm langes, unten zugeschmolzenes Kaliglasrohr gebracht und mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure und 5 Vol. Wasser) versetzt. Enthält die thonige Masse kohlensaures Calcium, so setzt man das Rohr vorher in heisses Wasser, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Alsdann wird das Kaliglasrohr oben — an dem oberen Teil des Rohres darf nichts von der Thonmasse hängen — zugeschmolzen und in einem Schless- oder Röhrenofen 6 Stunden lang bei 120° C. erhitzt.

Nach dem Erkalten wird der obere Teil der Röhre abgesprengt, indem man mit dem Diamanten ringsum einen Ring zieht und einen glühenden Glasstab dagegen hält. Der Inhalt der Röhre wird unter Nachspülen mit destilliertem Wasser in ein Becherglas entleert, bei Gegenwart von viel Gips mit etwas Salzsäure versetzt, erwärmt, filtriert und ausgewaschen.

Enthält die aufzuschliessende Thonsubstanz bezw. Boden noch Humus, so bewirkt man die Aufschliessung am zweckmässigsten — wenn auch mit nicht so gleichmässigen Resultaten — in der Weise, dass man etwa 5 g Boden in einer Platinschale mit konz. Schwefelsäure zu einem Brei anrührt, die Schwefelsäure in einem Sandbade oder auf einer Asbestplatte bei ganz kleiner Flamme verjagt und diese Operation zum 2. und 3. Male wiederholt.

Der von Schwefelsäure thunlichst befreite Rückstand wird mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, im Luftbade erwärmt, darauf mit salzsäure-haltigem Wasser gekocht, filtriert und ausgewaschen.

Das Filtrat wird auf ein bestimmtes Volumen (250 oder 500 ccm) gebracht und in einem aliquoten Teil 150 oder 100 ccm nach Oxydation des Eisenoxyduls mittelst Bromwasser durch Zusatz von Ammoniak bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion Thonerde und Eisenoxydhydrat gefällt, filtriert, ausgewaschen, nach dem Trocknen geglüht und gewogen.

Ein zweiter aliquoter Teil der Lösung wird in derselben Weise gefällt, filtriert, ausgewaschen, der Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst, in einem Kolben mit Bunsen'schem Ventil durch chemisch reines Zink reduziert und das Eisenoxydul durch Chamäleon in bekannter Weise titriert. Indem man die aus dem gefundenen Eisenoxydul berechnete Menge Eisenoxyd von obiger gewogener Fällung: Thonerde + Eisenoxyd abzieht, erhält man die Menge Thonerde.

Letztere wird nach der Forchhammer'schen Formel ${\rm Al_2\,O_3(Si\,O_2)_2} + {\rm H_2\,O}$ mit 2,529 multipliziert, um die vorhandene Gesamtmenge Thon zu berechnen.

Dieses Verfahren ist aber nicht genau; denn zunächst rührt ein Teil der auf vorstehende Weise gefundenen Menge der in Salzsäure löslichen Thonerde nicht vom Thon als solchem her; ferner aber auch ist das Verhältnis von Thonerde zu Kieselsäure nicht stets ein konstantes, sondern schwankt in den einzelnen Thonen innerhalb gewisser Grenzen.

Für genaue Untersuchungen empfiehlt es sich daher, die Thonmasse bezw. den Boden vorher mit Salzsäure auszukochen, darauf mit Schwefelsäure aufzuschliessen und weiter den von der Aufschliessung verbleibenden Rückstand zur Bestimmung der im Thon vorhandenen Kieselsäure mit einer Lösung von Natriumkarbonat und etwas Natronlauge auszukochen, das Filtrat nebst Waschwasser mit überschüssiger Salzsäure einzudampfen, die ausgeschiedene Kieselsäure zu sammeln und zu wägen (vgl. weiter unten S. 32 u. f.).

Grandeau verfährt in folgender Weise:

10 g Feinerde werden mit Wasser zu einem steifen Teig angerührt, dieser Teig darauf allmählich durch grösseren Wasserzusatz vollständig zerteilt; die Flüssigkeit wird nach und nach unter Zusatz von destilliertem Wasser dekantiert, bis die ganze Menge Erde geteilt und abgeschlämmt ist; die Gesamtmenge der Flüssigkeit darf ¹/₅ oder ¹/₄ l nicht übersteigen. Darauf setzt man tropfenweise Salzsäure oder Salpetersäure zu, bis das kohlensaure Calcium vollständig aufgelöst ist ibei stark kalkhaltigen Böden unter Erwärmen), lässt absitzen, dekantiert, bringt schliesslich den ganzen Rückstand auf ein Filter und wäscht mit Wasser aus, bis das Filtrat keine Kalkreaktion mehr zeigt.

Der Rückstand wird in einem Becherglase mit ¹/₂ g Ätzkali oder 2—3 ccm Ammoniak versetzt und unter öfterem Umrühren 4—5 Stunden zur Lösung der dem Thone anhaftenden Humussubstanzen stehen gelassen; sodann wird das 250 ccm fassende Becherglas mit Wasser gefüllt, umgerührt und nach 24 stündigem Stehen die Flüssigkeit in ein 1¹/₂ l fassendes Becherglas gehebert, darauf die abgezogene

Flüssigkeit durch Wasser ersetzt und die vorige Operation 4—6 mal wiederholt, bis die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar ist. In dem grösseren Becherglase befindet sich der gesamte Thon und die in Kali gelöste Humussubstanz. Setzt man dazu noch 5—10 g Chlorkalium, so setzt sich der Thon auf dem Boden ab. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, hebert man den grössten Teil derselben ab, dekantiert durch ein Filter, bringt schliesslich die gesamte Thonmenge auf dasselbe und wäscht mit destilliertem Wasser so lange aus, bis die aufgebrachte Flüssigkeit zu filtrieren verweigert, ein Beweis dafür, dass der Thon infolge der Abwesenheit eines in Lösung befindlichen Salzes seinen früheren Zustand wieder angenommen hat. Nach dem Trocknen des Filters bringt man den Rückstand in eine gewogene Platinschale und trocknet bei 150°, fügt den durch Verbrennen des Filters erhaltenen Rest des auf dem Filter verbliebenen Thones hinzu und erhält so das Gewicht des wasserfreien Thones.

8. Bestimmung des Sandes (Quarz + Silikate).

a) Bestimmung des Gesamtgehaltes.

Den Anteil an gröberem Sand (d. h. Quarz + Silikate) erfährt man durch Absieben mittelst eines Siebes von 3 bezw. 2 mm Lochweite, den Anteil an feinerem Sand dagegen durch die Schlämmanalyse; bei einer Schlämmgeschwindigkeit von 2 mm in der Sekunde wird die thonige Masse des Bodens ziemlich vollständig abgetrennt, und man erfährt den Gehalt an Sand und die Körnung desselben, wie oben S. 12 und 13 beschrieben ist.

Auch kann zur annähernden Bestimmung des Sandgehaltes die unter 7a (S. 20) beschriebene Methode von Knop dienen, ferner die Methode von A. Müller mit Phosphorsäure (vergl. unter "Untersuchung von Gesteinen und deren Verwitterungsprodukte" No. 6). Eine genaue Bestimmung des Sandgehaltes, sowie eine Trennung des Quarzsandes von den Silikaten ist jedoch nur durch die chemische Analyse möglich. Vergl. S. 33 u. f.

b) Petrographische Bestimmung der gröberen Gemengteile des Sandes.

Die mechanisch abgetrennten gröberen Gemengteile eines Sandes schliessen ausser Quarzsand mitunter sehr verschiedenartige Bestandteile (Feldspat und Silikate aller Art etc.) ein, deren petrographische Bestimmung sowohl in geologischer Hinsicht für Herkunft und Bildung eines Bodens, wie auch in agronomischer Beziehung für die Beurteilung des Bodens als Pflanzennährmedium von Bedeutung ist. Einen gewissen Aufschluss über die Natur dieser Gemengteile erhält man, wenn man den abgesiebten bezw. abgeschlämmten Sand anfeuchtet, mit Hilfe einer Lupe und Pincette die gleichartigen Bestandteile ausliest und sie auf Farbe, Glanz und Härte — am besten nach der Mohs'schen Härteskala — auf Spaltbarkeit, Schmelzbarkeit und auf magnetische Eigenschaft prüft; kleine Kalksteinchen geben sich dadurch zu erkennen, dass sie mit verdünnter Salzsäure Kohlensäure entwickeln.

Eine weitere Trennung kann dadurch bewirkt werden, dass die Gemengteile in specifisch sehr schwere Flüssigkeiten gebracht werden.

Thoulet stellt zu dem Zweck durch abwechselndes Eintragen von Quecksilberjodid und Jodkalium in Wasser eine Lösung von 2,77 specifischem Gewicht (bei 11—15°C.) her und bewirkt durch diese eine Abscheidung aller Körper von höherem specifischem Gewicht; durch Verdünnen der Lösung lassen sich auch die Körper von geringerem specifischem Gewicht voneinander trennen. Goldschmidt löst 210 g Jodkalium und 280 g Quecksilberjodid in 25 ccm destilliertem Wasser und erzielt eine Lösung von 3,196 specifischem Gewicht, auf welcher z. B. Flussspat (von 3,1—3,2 specifischem Gewicht) schwimmt.

Rohrbach nimmt 100 Teile Jodbaryum und 130 Teile Jodquecksilber auf 20 ccm Wasser, erhitzt im Ölbade auf 150—200°C. und filtriert; die Lösung hat ein specifisches Gewicht von 3,39, auf welcher Topas schwimmt.

Von Klein ist zu dem Zweck Cadmiumborowolframat vorgeschlagen, welches bei 75°C. in seinem Krystallwasser schmilzt und eine Lösung von 3,3—3,6 specifischem Gewicht liefert, indes Karbonate und Sulfate angreift.

Mit Hilfe derartiger Lösungen¹) unter Berücksichtigung der nachstehenden specifischen Gewichte lassen sich die besonderen Gemengteile des abgesiebten bezw. abgeschlämmten Sandes trennen und bestimmen. Die specifischen Gewichte sind folgende:

Gips 2,2	0-2,40 Aug	git		2,88—3,50
Orthoklas 2,5		rmalin		2,94-3,24
Albit 2,6	2—2,67 Hor	rnblende		2,90—3,30
Oligoklas 2,6	3—2,68 Flu	ssspat		3,10-3,20
Quarz 2,6	5 Rut	til		4,20-4,30
Kalkspat 2,6	5—2,80 Sch	werspat		4,30-1,70
Anorthit 2,6	7—2,76 Pyr	it (Schwefelkies).	4,90-5,20
Magnesiaglimmer. 2,7	4-3,13 Mag	gneteisenerz .		4,90—5,20
Kaliglimmer 2,7	6-3,10	•		•

II. Die Bestimmung der einzelnen chemischen Elemente bezw. Pflanzennährstoffe.

Bei einem homogenen Boden könnte man die Menge der einzelnen chemischen Bestandteile am schnellsten in der Weise bestimmen, dass man den Boden einerseits mit Natriumkarbonat (auf 1—2 g Boden die 5—6 fache Menge von wasserfreiem Natriumkarbonat) zur Bestimmung von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Mangan, Kalk, Magnesia aufschliesst, andererseits den Boden (nach dem Glühen) zur Bestimmung der Alkalien (Kali und Natron) mit Flusssäure behandelt. Auf diese Weise erhält man aber kein klares Bild darüber, in welcher Form die einzelnen Elemente in dem Boden enthalten sind.

Zur besseren Beurteilung der chemischen Konstitution eines Bodens wird derselbe daher einer succesiven Behandlung unterworfen:

- 1. mit schwächeren Säuren (Salzsäure),
- 2. "konz. Schwefelsäure,
- 3. _ Flusssäure.

Als schwächere Säuren verwendet man neben der Salzsäure (kalt und in der Siedehitze) auch wohl kohlensäure- oder essigsäurehaltiges Wasser, welche letztere Lösungsmittel einen Anhaltepunkt darüber geben sollen, wie viel von den mineralischen Nährstoffen des Bodens in leicht aufnehmbarer Form für die Pflanzen vorhanden sind. Wenngleich dieses nicht der Fall ist und sein kann, da bei der Lösung der Nährstoffe des Bodens nicht das kohlensäure- oder humussäurehaltige Wasser des Bodens allein in Betracht kommt, sondern die Wechselwirkung zwischen Pflanzenwurzeln bezw. deren Ausscheidungen und den Boden-Agentien, so kann die

¹⁾ Thoulet und Brögger haben für diese Art Untersuchungen besondere Scheideapparate bezw. Scheidetrichter (vergl. Wahnschaffe: Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung. Berlin 1887, S. 80 und 81) angefertigt.

Behandlung mit verschieden starken Lösungsmitteln doch zur Kennzeichnung des Bodens mit beitragen, und möge hier die Behandlung des Bodens mit verschieden schwachen Säuren beschrieben werden.

1. Behandlung des Bodens mit schwachen Säuren.

a) Mit kohlensäurehaltigem Wasser.

1500 g lufttrockener Boden werden mit 6000 ccm des mit Kohlensäure zu ¹/₄ gesättigten Wassers — abzüglich der schon vorhandenen und bei 100° C. sich verflüchtigenden Menge Wasser — in einer gut verschliessbaren Flasche übergossen und durchgeschüttelt. Das ¹/₄ gesättigte kohlensäurehaltige Wasser bereitet man in der Weise, dass man 1500 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und mittlerem Luftdruck vollständig mit Kohlensäure sättigt und darauf mit 4500 ccm Wasser verdünnt.

Der Boden bleibt mit dem Wasser 3 Tage lang unter häufigem und regelmässig wiederholtem Rollen der Flasche auf einer weichen Unterlage in Berührung; darauf werden ²/₈ der Flüssigkeit, nämlich 4000 ccm — entsprechend 1000 g Boden — möglichst klar abgegossen oder mittelst eines Hebers abgezogen, dieselben in einer luftdicht verschlossenen Flasche noch etwa 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen und durch ein doppeltes Filter unter Bedecken des Trichters abfiltriert.

Ist das Filtrat nicht klar, so dampft man dasselbe unter Zusatz von Salzsäure auf etwa 300—400 ccm ein, filtriert von dem ausgeschiedenen Thon ab und bringt das Filtrat inkl. Waschwasser auf 500 ccm. Soll der Boden mehrmals mit kohlensäurehaltigem Wasser¹) behandelt werden, so ersetzt man die abgegossenen 4000 ccm durch eine gleiche Menge reinen, mit Kohlensäure zu ¹/4 gesättigten Wassers, lässt wiederum 3 Tage unter häufigem Rollen des Gefässes stehen, giesst nach Verlauf dieser Zeit abermals 4000 ccm ab und wiederholt diese Operation zum 3. und 4. Male, oder nach Umständen noch öfter.

Von dem Filtrat dient ein aliquoter Teil, etwa 1000 ccm = 250 g Boden zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile, wie sie weiter unten für die salzsauren Auszüge beschrieben ist.

Erscheint auch die Bestimmung der in essigsäurehaltigem Wasser löslichen Bodenbestandteile erwünscht, so werden ebenfalls 1500 g Boden mit 6000 ccm Wasser von je 1, 2 oder $5^{\,0}/_{0}$ Essigsäuregehalt behandelt, hiervon ebenfalls 4000 ccm abfiltriert und je nach dem Gehalt 500 ccm oder 1000 ccm zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile verwendet.

b) Behandlung des Bodens mit kalter konzentrierter Salzsäure.

450 g lufttrockner Boden werden in einer mit Glasstöpsel versehenen, hinreichend geräumigen Flasche mit 1500 ccm konzentrierter reiner Salzsäure von 1,15 specifischem Gewicht übergossen und damit unter häufigem Umschütteln 48

¹) Ulbricht hat (Landw. Versuchs-Stationen V, S. 200) und W. Wolf und Jani haben (Landw. Jahrbücher 1873, II, S. 392) gefunden, dass der erste Auszug mit CO₂-haltigem Wasser zwar mehr Pflanzennährstoffe enthält als die späteren Auszüge, dass jedoch mit dem zweiten und dritten Auszuge bei Anwendung stets gleicher Wassermengen hinsichtlich der Menge der gelösten Stoffe eine beinahe konstante Grösse erreicht wird, welche mit der chemischen Konstitution des Bodens und seinem Gehalt an absorbierten Nährstoffen, sowie mit der länger anhaltenden Fruchtbarkeit desselben im Zusammenhang zu stehen scheint.

Stunden 1) lang bei gewöhnlicher Temperatur (14—18 °C.) in Berührung gelassen. Hierauf werden von der Flüssigkeit 1000 ccm entsprechend 300 g Boden abfiltriert und dienen aliquote Teile des Filtrats (je 200 ccm entsprechend 60 g Boden, oder für die Bestimmung der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Alkalien auch die doppelte Menge 3) zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile.

c) Behandlung des Bodens mit heisser konzentrieter Salzsäure.

150 g lufttrockner Boden³) werden in einem geräumigen Glaskolben mit 300 ccm konzentrierter reiner Salzsäure von 1,15 specifischem Gewicht übergossen, unter häufigem Umschütteln der ganzen Masse bis zum Kochen erhitzt, genau eine Stunde lang im Kochen erhalten, hierauf mit etwa dem doppelten Volumen heissen Wassers verdünnt und nach kurzem Stehen durch ein hinreichend grosses, in seinem unteren Teile doppeltes Filter filtriert. Der ungelöste Rückstand wird im Kolben noch 3 mal mit heissem Wasser behandelt, dann unter Umschütteln, so dass auch die gröberen Teile gleichzeitig mit aus dem Kolben gespült werden, aufs Filter⁴) gebracht und noch weiter bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion mit heissem Wasser behandelt.

Um das Abscheiden von schleimiger organischer Substanz im Filtrat zu vermeiden, setzt man gleich anfangs zu der Salzsäure zweckmässig etwas Salpetersäure.

Das Gesamtfiltrat (salzsaure Lösung und Waschwasser) wird unter Zusatz von etwas Salpersäure eingedunstet und auf 1000 ccm gebracht. Hiervon dienen 200 ccm — 30 g Boden (oder für die Bestimmung der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Alkalien auch die doppelte Menge) zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile.

Die Untersuchung der vorstehenden Lösungen (mit kohlensäurehaltigem Wasser, mit kalter und heisser Salzsäure) auf die einzelnen Bestandteile erfolgt übereinstimmend nach folgenden empfehlenswerten Methoden:

Untersuchung der saueren Lösungen.

a) Bestimmung der gelösten Kieselsäure (und Zerstörung des Humus).

Die obigen salzsauren oder salzsauer gemachten Lösungeu werden auf dem Wasserbade in einer glasierten Porzellansschale zur Trockne verdampft, indem man gegen Ende etwas konz. Salpetersäure zusetzt, um die organischen Substanzen, sowie Eisenoxydul zu oxydieren. Den trockenen Rückstand feuchtet man nochmals mit konzentrierter Salpetersäure an und dampft abermals zur Trockne ein. Zur Verjagung der Salpetersäure feuchtet man wieder mit Salzsäure an, verdunstet diese erst auf dem Wasserbade, erwärmt den Trockenrückstand eine Zeit lang im Luftbade und nimmt schliesslich mit heissem salzsäurehaltigem Wasser auf. Die

¹) F. Wohltmann empfiehlt (Journ. f. Landw. 1896, S. 211) in den ersten 24 Stunden 12 Stunden stündlich umzuschütteln und 12 Stunden stehen zu lassen, in den folgenden 24 Stunden die ersten 12 Stunden wiederum stündlich umzuschütteln, abermals 12 Stunden stehen zu lassen und dann wie oben zu filtrieren etc.

²⁾ Bei kalkreichen Böden nimmt man zur quantitativen Bestimmung des Kalkes entsprechend weniger.

⁵⁾ Bei kalkreichen Bodenarten und Gesteinen verwendet man hierzu den Rückstand von der Behandlung mit kalter Salzsäure; in diesem Falle wird die ganze kalte salzsaure Flüssigkeit abfiltriert, der Rückstand ausgewaschen und mit heisser Salzsäure weiter behandelt.

⁴⁾ Zur Beschleunigung der Filtration kann man auch die feinsten Teile des Rückstandes mit heissem Wasser abschlämmen, den gröberen Sand erst aufs Filter bringen und darauf die feinsten Teile giessen.

unlöslich gewordene Kieselsäure wird abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat wird zur Bestimmung der sonstigen Bestandteile verwendet.¹)

- β) Bestimmung des Eisenoxyds, der Thonerde und Phosphorsäurc.
- 1. Bestimmung derselben zusammen. Die von der Kieselsäure abfiltrierte Flüssigkeit entsprechend 30 oder 60 oder 250 g Boden wird successive mit kleinen Portionen von kohlensaurem Natrium annähernd neutralisiert, bis eine schwache Trübung entsteht, dann macht man die Lösung unter Umrühren durch einige Tropfen Salzsäure wieder klar, erhitzt bis zum Kochen, fügt einen Überschuss von essigsaurem Natrium hinzu und setzt das Kochen eine Zeit lang fort, um die ganze Menge des Eisenoxyds und der Thonerde als basisch-essigsaure Salze bezw. Phosphate abzuscheiden.

Um jede Spur Mangan von dem Eisenoxyd etc. zu trennen, löst man den abfiltrierten Niederschlg in Salzsäure wieder auf und fällt nochmals mit essigsaurem Natrium, filtriert, wäscht gut aus und vereinigt beide Filtrate, sowie die Waschwässer.

Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht in Schwefelsäure gelöst und die Lösung in 2 Teile geteilt; die eine Hälfte wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert und als ${\rm Fe_2O_8}+{\rm Al_2O_8}+{\rm P_2O_5}$ gewogen; die andere Hälfte dient

2. zur Bestimmung des Eisenoxyds. Man bringt die schwefelsaure Lösung in einen Glaskolben, leitet einige Zeit Kohlensäure über die Flüssigkeit, um die Luft zu verdrängen, und reduziert²) das Eisenoxyd unter Zusatz von schwefligsaurem Natrium oder besser mit reinem Zinkmetall zu Oxydul, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit mit titrierter ¹/₁₀ Chamäleonlösung bestimmt wird.

Bei Anwendung von schwefligsaurem Natrium muss, nach erfolgter Reduktion des Eisenoxyds, die Flüssigkeit so lange gekocht werden, bis der Überschuss der schwefligen Säure vollständig entfernt ist, bevor der Eisengehalt mittelst der titrierten Chamäleonlösung bestimmt werden kann. — Die reduzierte Lösung darf keine Reaktion mit Rhodankalium geben.

Um den Titer der Chamäleonlösung festzustellen, löst man entweder 1 g feinen, mit Smirgelpapier blank geputzten weichen Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure, oder auch eine entsprechende Menge von Eisendoppelsalz (krystallisiertes schwefelsäures Ferro-Ammon, welches genau ¹/₇ des Gewichtes an metallischem Eisen enthält) in Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure auf, wobei man durch einen Strom von Kohlensäuregas den Zutritt der atmosphärischen Luft abhält.

Bei den wässrigen bezw. kohlensäurehaltigen Wasser-Auszügen wird nicht direkt $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ gefällt, wie in $(\beta \ 1)$ beschrieben, sondern man versetzt

¹⁾ Da bei sehr humusreichen Bodenarten die organischen Substanzen durch das Abdampfen mit Königswasser nur unvollkommen zerstört werden, die letzteren aber die Fällung der Hydrate, wie auch der Phosphate des Eisenoxyds und der Thonerde beeinträchtigen, so wird die zur Verwendung kommende Lösung in einer Platinschale fast zur Trockne gebracht, dann mit reiner Kalilauge bis zum starken Vorwalten versetzt, das Ganze unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium und Salpeter zur Trockne verdampft und bis zur Zerstörung der organischen Substanzen geglüht. Der Rückstand wird mit Wasser aufgeweicht, die Lösung in einen Kolben abgegossen, das in Wasser Unlösliche — nachdem man es in ein Glas- oder Porzellangefäss gebracht hat — mit Salzsäure bis zur Lösung erwärmt und beide Lösungen vereinigt. Man bestimmt in der einen Hälfte Eisenoxyd, Thonerde, Mangan, Kalk und Magnesia, in der anderen Hälfte die Phosphorsäure.

Schwefelsäure und Alkalien werden in der nach oben unter a vorbereiteten Lösung bestimmt.

²) In der Flüssigkeit darf hierbei keine Spur von Salpetersäure zugegen sein (Zeitschr. für anal. Chemie VI, 116).

mit einem kleinen Volumen von sehr verdünnter, genau titrierter Eisenchloridlösung, erwärmt dann und fällt durch schwache Übersättigung mit Ammoniak. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen auf dem Filter sofort wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak abermals aus dieser Lösung ausgeschieden, gut ausgewaschen, nach dem Trocknen und Glühen gewogen. Die Menge des in Form von Eisenchlorid zugesetzten Eisenoxyds wird in Abzug gebracht. Der gewogene Rückstand wird in rauchender Salzsäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft, die trockne Masse bis zum Verschwinden des Chlorgeruches mit Salpetersäure digeriert und zur Bestimmung der Phosphorsäure unter Anwendung von molybdänsaurem Ammon (nach β 3) benutzt.

Die Menge des im wässerigen Auszug der Ackererde enthaltenen Eisenoxyds und der Thonerde ist meist so unbedeutend, dass es kaum nötig sein dürfte, diese Stoffe quantitativ zu ermitteln (ausgenommen jedoch, wenn der zu untersuchende Boden eine saure und stark humose Beschaffenheit hat oder sonstwie Eisenoxydulverbindungen vermutet werden); man wird daher häufig den Ammoniak-Niederschlag nicht zu glühen und zu wägen brauchen, sondern sofort in Salpetersäure auflösen und zur Bestimmung der Phosphorsäure verwenden können. Der Zusatz von Eisenchlorid zu der betreffenden Flüssigkeit erfolgt, um sicher zu sein, dass die ganze Menge der etwa vorhandenen Phosphorsäure in den Ammoniak-Niederschlag übergeht; sollte in einzelnen Fällen schon durch Wasser eine nicht unbedeutende Menge Eisen aus dem Boden gelöst worhanden sein, dann ist ein weiterer Zusatz von Eisen unnötig. Eine wiederholte Auflösung des Ammoniak-Niederschlages in Salzsäure muss vorgenommen werden, weil der erst entstehende Niederschlag leicht eine kleine Menge von Schwefelsäure und namentlich von kohlensaurem Caleium enthalten kann, ein Zusatz von Essigsäure aber bezüglich der später in derselben Flüssigkeit vorzunehmenden Alkali-Bestimmung mit Unbequemlichkeiten verbunden ist.

R. Sachsse und A. Becker schlagen zur Bestimmung des freien Eisenoxyds im Boden folgendes Verfahren 1) vor: Die Substanz wird mit 100 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 3 g Cyankalium versetzt und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet; das gebildete Schwefeleisen setzt sich mit Cyankalium in Ferrocyankalium um. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade (zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes) wird filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure stark angesäuert, in einer Platinschale eingedampft und geglüht. Der Rückstand wird wieder gelöst und wie üblich das Eisen mit Chamäleonlösung titriert.

3. Bestimmung der Phosphorsäure. Eine gleich grosse 30 oder 60 oder 250 g Boden entsprechende Menge der ursprünglichen Lösung wird wie unter α angegeben behandelt und die nach dem Abscheiden der Kieselsäure erhaltene salzsaure Lösung eingedampft, mit Salpetersäure aufgenommen und wieder eingedampft, und diese Operation noch 2 mal wiederholt; schliesslich wird der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen und die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon gefällt. Man lässt 6-12 Stunden lang bei einer Temperatur von $40-60^{\circ}$ C. stehen und verfährt dann weiter, wie bei Düngemittel (weiter unten) angegeben ist.

Indem man von der Gewichtsmenge unter β 1 das unter β 2 bestimmte $\operatorname{Fe_2O_3}$, sowie die Hälfte der hier unter β 3 bestimmten $\operatorname{P_2O_5}$ abzieht, erhält man die Menge der Thonerde (Al₂O₃). —

Man kann auch die von der Kieselsäure befreite Lösung vor der Phosphorsäure fällung von den Hauptmengen des Eisens befreien, indem man die salzsaure Lösung in einem Glaskolben bis zum Kochen erhitzt, dann die Flamme entfernt und so lange eine Lösung von schwefligsaurem Natrium zusetzt, bis diese Flüssigkeit fast ganz entfärbt ist. Hierauf wird gekocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, die noch vorhandene freie Salzsäure mit kohlensaurem Natrium beinahe gesättigt, kurz aufgekocht, sodann einige Tropfen Chlorwasser zugesetzt und mit essigsaurem Natrium gefällt. Der

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1895, Bd. 45, S. 419.

dadurch gebildete Niederschlag enthält sehr wenig Eisenoxyd, dagegen Thonerde und die ganze Menge der vorhandenen Phosphorsäure.

Dieser Niederschlag wird dann in wenig Salpetersäure gelöst und weiter wie oben

behandelt.

Die vorherige Abscheidung des Eisenoxyds ist unter Umständen zu empfehlen, weil grosse Mengen Eisenoxyd neben geringen Mengen Phosphorsäure die Fällung der letzteren mit Molybdänlösung beeinträchtigen.

Über Darstellung der Molybdänsäurelösung siehe unter "Lösungen" No. 9

am Schluss.

M. Märcker wendet folgendes einfache und schnelle Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure an, wenn es sich um Ermittelung dieser allein handelt:

. 25 g Boden werden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure ½ Stunde gekocht, die Lösung nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt und hiervon 100 ccm = 5 g Boden zur Fällung verwendet; dieselben werden mit Ammoniak übersättigt, wieder schwach angesäuert, nach dem Erkalten mit 50 ccm Citratlösung (nach Märcker bereitet, vergl. unter "Lösungen" No. 13 am Schluss) und 25 ccm Magnesiamixtur versetzt, ½ Stunde mittelst Rührapparat umgerührt und erst nach 24—48 stündigem Stehen abfiltriert.

y) Bestimmung des Mangans.

In der von dem Eisenoxyd-Thonerde-Niederschlag abfiltrierten schwach essigsauren Flüssigkeit wird, nachdem dieselbe etwas, aber nicht zu stark konzentriert worden ist, das etwa vorhandene Mangan ermittelt, indem man unter gelindem Erwärmen entweder unterchlorigsaures Natrium zusetzt oder Chlorgas oder Bromgas durch die auf 60—70° C. erhitzte Flüssigkeit bis zur Sättigung derselben hindurchleitet.

Die Flüssigkeit darf hierbei natürlich keine Spur von Ammonsalz enthalten (wegen Bildung von Chlorstickstoff!). Wendet man unterchlorigsaures Natrium oder auch eine Auflösung von Brom in Natronlauge an, so kann durch den Zusatz eine Neutralisation der Säure stattfinden; es ist alsdann ein weiterer Zusatz von Essigsäure erforderlich und zu beachten, dass die Flüssigkeit stets schwach sauer bleibt.

Das Mangan wird durch Chlor etc. als voluminöses, braunschwarzes Superoxyd ausgeschieden; man filtriert dasselbe ab, wäscht gut aus, löst es nach dem Trocknen möglichst vollständig von dem Filter ab, verbrennt das letztere und behandelt das Ganze mit Salzsäure. Die so dargestellte Lösung wird, nachdem die Salzsäure grösstenteils verdampft worden ist, mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Ammon schwach übersättigt, sodann 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen gelassen, hierauf das ausgefällte kohlensaure Mangan abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, nach dem Verbrennen des Filters bis zum konstanten Gewicht des Rückstandes geglüht und dieser als Manganoxyduloxyd (Mn₃O₄) in Rechnung gebracht.

Bei Anwendung von kohlensaurem Natrium anstatt des kohlensauren Ammons muss man Filtrat und Waschflüssigkeit zur Trockne eindampfen, den Rückstand mit Wasser aufnehmen und die hierbei ungelöst bleibenden Flocken von Manganoxyd auf einem besonderen Filter sammeln, auswaschen und mit dem Hauptniederschlag glühen; die geglühte Masse ist dann noch mit siedendem Wasser wiederholt auszuziehen, auf einem kleinen Filter auszuwaschen und wiederum zu glühen, bis das Gewicht konstant bleibt.

Am bequemsten fällt man das Mangan mit Bromluft¹). Ein durch Wassertrommelgebläse erzeugter Luftstrom geht durch eine Bromwasser enthaltende Wasch-

¹⁾ Zeitschr. für anal. Chemie 1883, Bd. 22, S. 520.

flasche, auf deren Boden sich Brom befindet, tritt dann mit Bromdampf geschwängert durch eine möglichst kurze Gummischlauchverbindung und durch eine in doppelt durchbohrtem Kautschukstöpsel steckende Glasröhre in die sehr stark ammoniakalisch 1) gemachte, nicht eingedampfte Manganlösung, die sich in einem grossen Erlenmever-Kolben befindet. Die abgehenden Dämpfe gelangen mittelst einer Wenn die schwarzbraunen Flocken des Mangannieder-Rohrleitung ins Freie. schlags sich scharf abgeschieden in der Flüssigkeit zeigen und letztere bei durchfallendem Lichte nur noch bräunlich bis gelblich von sehr fein verteiltem Niederschlage erscheint, so ist die Fällung beendet. Die Flüssigkeit muss nach der Fällung noch ammoniakalisch sein, man setze deshalb vor derselben einen ziemlichen Überschuss von Ammoniak hinzu. Dann hat man weder die Bildung von Bromstickstoff noch eine unvollständige Fällung zu befürchten. In der Regel genügt zur Fallung von schon ziemlich bedeutenden Mengen Mangan ein etwa 15-20 Minuten langes Durchleiten. Nach beendeter Fällung vertauscht man die Bromflasche mit einer solchen, die ammoniakalisches Wasser enthält, und lässt etwa 15 Minuten lang einen lebhaften Luftstrom durch die Flüssigkeit streichen, welcher zurückgehaltenes Gas austreibt; auch wird der Niederschlag sehr feinflockig und setzt sich gut ab. Man filtriert dann, wäscht mit kaltem Wasser aus und verfährt mit dem Mangansuperoxyd weiter, wie oben angegeben ist.

Auch kann man das Mangan in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd fällen.

δ) Bestimmung des Kalkes.

Die von dem Mangansuperoxyd abfiltrierte Flüssigkeit erhitzt man bis zum Sieden, neutralisiert (wenn das Mangan aus saurer Lösung gefällt worden ist) mit Ammoniak und fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon in der Siedehitze, lässt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit heissem Wasser aus und wägt denselben entweder:

- 1. als kohlensaures Calcium (CaCO₈), indem man das oxalsaure Calcium über einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner verbrennt. Das so gebildete kohlensaure Calcium verliert beim schwachen Glühen keine Kohlensäure. Zur Sicherheit wird dasselbe jedoch mit kohlensaurem Ammon behandelt, indem man kleine Stückchen davon in den Tiegel wirft und bei aufgelegtem Deckel erhitzt, bis das Gewicht des kohlensauren Calciums nach wiederholter Operation unverändert bleibt; oder
- 2. als schwefelsaures Calcium (CaSO₄). Man setzt zweckmässig schon zu dem oxalsauren Calcium die Schwefelsäure zu und glüht dann nach dem Verbrennen des Filters den Rückstand, setzt nochmals etwas Schwefelsäure zu und glüht abermals. Auch lässt sich das kohlensaure Calcium durch Erhitzen mit schwefelsaurem Ammon bequem in das Sulfat umwandeln; oder am einfachsten
- 3. als Calciumoxyd (CaO). Man glüht einfach das oxalsaure Calcium im bedeckten Tiegel auf dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht, je nach der Menge 10—15 Minuten.

Wenn neben dem Kalk ziemlich viel Magnesia zugegen ist, so muss man das oxalsaure Calcium auf dem Filter in Salzsäure lösen und aus dieser Lösung unter Zusatz von etwas oxalsaurem Ammon durch Übersättigung mit Ammoniak nochmals fällen; ²) die Filtrate von beiden Fällungen werden sodann miteinander vereinigt.

ε) Bestimmung der Magnesia.

Das Filtrat von oxalsaurem Calcium wird, wenn nötig, etwas eingeengt, sodann in der erkalteten Lösung die Magnesia mit phosphorsaurem Natrium oder

¹⁾ Das hierzu verwendete Ammon muss vollständig kohlensäurefrei sein.

²⁾ Zeitschr. für anal. Chemie Bd. 7, S. 310.

nach Mohr¹) besser mit phosphorsaurem Natrium-Ammon gefällt. Durch tüchtiges Umrühren beschleunigt man die Fällung, setzt dann noch $^{1}/_{3}$ des Volumens Ammoniak von 0,96 specifischem Gewicht hinzu und lässt 12 Stunden an einem kühlen Orte stehen. Sodann wird filtriert, mit ammoniakhaltigem Wasser (1 Teil Ammoniak von 0,96 specifischen Gewichts und 3 Teile Wasser) ausgewaschen, getrocknet, erst über gewöhnlicher Flamme das Filter weiss gebrannt, dann 5 Minuten im Gebläse geglüht und als pyrophosphorsaures Magnesium (Mg₂P₂O₂) gewogen.

Wenn in dem geglühten pyrophosphorsauren Magnesium noch kohlige Teilchen vorhanden sind, so können diese unter Anwendung von etwas Salpetersäure oder salpetersaurem Ammon entfernt werden, wobei man aber anfangs sehr geliude und vorsichtig erhitzen muss.

Bei den wässrigen Bodenauszügen werden, wenn in der Gesamtlösung alle Bestandteile bestimmt werden sollen, die Filtrate des Ammoniak-Niederschlags (Fc₂O₃, Al₂O₅, P₂O₅) nebst Waschwasser vereinigt und daraus unter Erwärmen der Flüssigkeit in der Siedehitze der Kalk mit reinem oxalsaurem Ammon ausgefällt.

Nach der Abscheidung des Kalkes wird die Flüssigkeit durch Eindampfen auf ein kleineres Volum gebracht, hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert und durch Chlorbaryumlösung die vorhandene Schwefelsäure kochend gefällt, der Niederschlag jedoch erst nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert und ausgewaschen.

Das Filtrat sättigt man mit Ammoniak und versetzt mit kohlensaurem Ammon, digeriert in mässiger Wärme, entfernt den gebildeten Niederschlag, dampft das Filtrat zur Trockne ein und behandelt den Rückstand behufs Trennung der Magnesia von den Alkalien, wie unter ζ 2 angegeben ist.

Die nach der Behandlung des schwach geglühten Rückstandes mit Oxalsäure etc. erhaltene, durch Wasser nicht gelöste Substanz wird mit Salzsäure digeriert, aus der Lösung die noch vorhandenen kleinen Mengen von Baryt mit Schwefelsäure abgeschieden, dann mit Ammoniak übersättigt (vielleicht Spuren von Thonerde), mit ein wenig oxalsaurem Ammon versetzt (vielleicht Spuren von Kalk) und endlich durch phosphorsaures Natrium die vorhandene Magnesia gefällt.

Aus dem letzten Niederschlag berechnet man, nach dem Auswaschen desselben mit ammoniakhaltigem Wasser, Glühen und Wägen, die Menge der Magnesia. Der durch kohlensaures Ammon gebildete Niederschlag ist ebenfalls nach Auflösen in Salzsäure, Abscheiden des Baryts mit Schwefelsäure etc. auf Magnesia zu prüfen.

z) Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien.

Hierzu nimmt man eine 3. Portion der ursprünglichen Lösung, welche zunächst wie unter α behandelt wird. Die nach Filtration der abgeschiedenen Kieselsäure erhaltene salzsaure Lösung dient

1. zur Bestimmung der Schwefelsäure. Man macht die Lösung zuerst ammoniakalisch, sodann wieder salzsauer (Anwesenheit von Chlorammonium begünstigt das rasche Absetzen des schwefelsauren Baryums), erhitzt zum Sieden und fällt die Schwefelsäure mit heisser Chlorbaryumlösung, erhält noch einige Zeit im Kochen u. lässt 12–24 Stunden²) in der Wärme stehen, filtriert, wäscht anfangs m. warmem, salzsäurehaltigem Wasser, dann blos m. warmem, destilliertem Wasser gut aus, trocknet, glüht u. wägt.

Das schwefelsaure Baryum (das Filter ist für sich zu verbrennen) wird nach dem Glühen mit Salpetersäure angefeuchtet und nach dem Verdunsten derselben nochmals geglüht. Der Rückstand darf nicht basisch reagieren; ist dieses der Fall, so wird er mit verdünnter Salzsäure digeriert, der salzsaure Auszug fast bis zur Trockne eingedampft und daraus nach Zusatz von Wasser noch kleine Mengen von schwefelsaurem Baryum abgeschieden. ⁸)

¹⁾ Zeitschr. für anal. Chemie Bd. 12, 36.

²) Bei geringen Mengen Schwefelsäure in Böden bedarf es langer Zeit zur Abscheidung des Ba SO₄. Bei eisenreichen Böden empfichlt sich das Eisenoxyd erst durch Ammoniak abzuscheiden und aus dem mit Salzsäure wieder angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure zu fällen.

³⁾ Zeitschr. für anal. Chemie, Bd. 9, S. 52.

2. Zur Bestimmung der Alkalien. Die von dem schwefelsauren Baryum abfiltrierte Flüssigkeit fällt man unter Erwärmen mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon, 1) digeriert längere Zeit, filtriert und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus.

Das Filtrat bringt man entweder am besten in eine grosse Platinschale oder, wenn diese nicht vorhanden, in eine glasierte Porzellanschale und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein; die trockenen Ammonsalze werden in letzterem Falle mittelst eines Platinspatels in eine kleinere Platinschale gebracht und über freier Flamme vorsichtig verjagt. Man lässt die Platinschale erkalten, spült mit heissem Wasser die noch in der Porzellanschale verbliebenen Reste in erstere hinein, setzt etwas chemisch reine Oxalsäure zu und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Der gut getrocknete Rückstand wird vorsichtig und anhaltend geglüht, um die überschüssige freie Oxalsäure zu verjagen, sowie die oxalsauren Salze in Karbonate überzuführen. Auf diese Weise wird die Magnesia, sowie die noch vorhandenen kleinen Mengen von Kalk, Baryt und Mangan, Thonerde etc. von den Alkalien getrennt. Der Glührückstand wird mit wenig heissem Wasser aufgenommen, filtriert, quantitativ ausgewaschen, das Filtrat nochmals mit Oxalsäure in der Platinschale eingedampft, hinreichend geglüht, wieder mit wenig heissem Wasser aufgenommen, filtriert und ausgewaschen. Darauf wird das Filtrat mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, in einer vorher gereinigten, ausgeglühten und gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand vorsichtig schwach geglüht und als Gesamt-Chloralkalien gewogen.

Statt der freien Oxalsäure kann man auch oxalsaures Ammon verwenden. Selbstverständlich muss die Oxalsäure chemisch rein und frei von Alkalien sein. Zur Gewinnung solcher Oxalsäure lässt man die heiss gesättigte wässerige Lösung der im Handel vorkommenden Oxalsäure, die häufig Kali enthält, unter fortwährendem Umrühren erkalten und das so erhaltene feinkörnige Krystallpulver zwischen Fliesspapier schnell abtrocknen. 2)

Noch sicherer wird nach Stolba jede Spur von Alkali entfernt, wenn man die Oxalsäure in 10—15 prozentiger siedender Salzsäure löst, die Flüssigkeit unter Umrühren erkalten lässt, die ausgeschiedenen kleinen Krystalle mit weuig Wasser auswäscht und aus reinem Wasser umkrystallisiert.

Nach dem Wägen der Chloralkalien werden diese in Wasser gelöst, falls die Lösung schwach trübe, filtriert, mit genügend Platinchlorid versetzt und im Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Man giebt 1—2 Tropfen destilliertes Wasser hinzu, übergiesst mit Alkohol und filtriert die alkoholische Flüssigkeit, welche intensiv gelb gefärbt sein muss, durch ein ausgewaschenes, vorher bei 130°C. getrocknetes Filter, wäscht mit Alkohol aus, lässt dann den Alkohol des Filters an der freien Luft verdunsten, trocknet bei 130°C. und wägt.

Oder man filtriert durch den Gooch'schen Tiegel, glüht nach dem ersten Wägen, wäscht das Chlorkalium aus und kontrolliert durch Zurückwägen des Platins die erste Bestimmungsweise.

Aus dem gewogenen Kaliumplatinchlorid wird durch Multiplikation mit 0,307 Chlorkalium berechnet, dieses von Gesamt-Chloralkalien abgezogen und so das vorhandene Chlornatrium gefunden. Kaliumplatinchlorind \times 0,194 = Kali (K_2O).

 $^{^{\}rm 1})$ Dieser Niederschlag kann in Salzsäure gelöst und zur Wiederholung der $\rm P_{\rm 2}O_{\rm 5}$ Bestimmung benutzt werden. Wenn grössere Mengen Kalk vorhanden sind, so fällt man zunächst nur mit Ammoniak in geringem Überschuss und verwendet den dadurch gebildeten Niederschlag zur Wiederholung der Phosphorsäurebestimmung, während alsdann erst in dem Filtrat hiervon unter Erwärmen desselben Kalk und Baryt durch kohlensaures Ammon, unter Zusatz von etwas oxalsauren Ammon, ausgeschieden werden.

²⁾ Zeitschr. für anal. Chemie, Bd. 13, S. 50.

2. Aufschliessung des Bückstandes von der Behandlung mit heisser konzentrierter Salzsäure durch konzentrierte Schwefelsäure.

Der Rückstand von der Behandlung mit heisser konzentrierter Salzsäure wird an der Luft unter Bedecken mit Filtrierpapier trocknen gelassen, darauf thunlichst vollständig vom Filter abgetrennt, das letztere für sich verbrannt, die Asche zu dem lufttrocknen Rückstande gegeben und das Ganze gewogen. Darauf wird sorgfältig gemischt und hiervon ¹/₅ zur Aufschliessung mit konzentrierter Schwefelsäure abgewogen.

Angenommen, die angewendeten 150 g ursprünglichen lufttrocknen Bodens hätten 141,25 g in heisser Salzsäure unlöslichen lufttrocknen Rückstand ergeben, so werden hiervon 28,25 g abgewogen; diese entsprechen dann 30 g des ursprünglichen Bodens. Berechnet man jetzt die analytischen Resultate der Schwefelsäure-Aufschliessung nicht für 28,25 g, sondern für 30 g, so erhält man die Resultate direkt in Prozenten des ursprünglichen Bodens. 1)

Vorstehende Menge wird in einer hinreichend grossen Platinschale durch einen Platinspatel mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt, die Schwefelsäure, wie bereits S. 20 unter 7 b angegeben, in einem Sandbade oder auf einer Asbestplatte bei ganz kleiner Flamme verjagt, so dass das Verdampfen etwa 6 Stunden in Ansprueh nimmt und bis der Rückstand die Form eines trocknen und lockeren Pulvers angenommen hat; die Operation wird bei thonreichen Böden zum 2. und 3. Male wiederholt. Der von Schwefelsäure thunlichst befreite Rückstand wird mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, einige Zeit im Luftbade erwärmt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommeu, gekocht, filtriert, ausgewaschen und auf 500 ccm gebracht. Im Rückstande befinden sich die aus Thon abgeschiedene Kieselsäure + Sand und Silikate, in Lösung die aufgeschlossenen Basen (Thonerde, Kalk, Kali etc.).

a) Bestimmung der aufgeschlossenen Kieselsäure.

Die durch konzentrierte Schwefelsäure aufgeschlossene Kieselsäure des Thones lässt sich auf zweierlei Weise, nämlich indirekt und direkt bestimmen.

α) Indirekte Bestimmung. Der ausgewaschene Rückstand wird getrocknet, geglüht und gewogen, darauf in eine geräumige, glasierte Porzellanschale oder besser Platinschale gebracht, mit einer hinreichenden Menge von Natriumkarbonat unter Zusatz von etwas Natronlauge 2 Stunden ausgekocht, filtriert, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und wieder gewogen. Die Differenz zwischen der ersten und letzten Wägung giebt die Menge aufgeschlossener Kieselsäure des Thones²), der Rückstand die Menge Quarzsand und Silikate.

¹) Auf diese Weise umgeht man die lästige Umrechnung, welche erfolgen muss, wenn man die gefundenen Resultate erst in Prozenten des Salzsäure-Rückstandes berechnet; es muss alsdann in dem letzteren sowohl eine Bestimmung des Wassers wie Glühverlustes vorgenommen werden, um die wirkliche, durch Salzsäure gelöste Menge Stoffe zu erhalten und darnach die für die Schwefelsäure-Aufschliessung gefundenen Resultate auf ursprünglichen Boden umzurechnen.

³) Diese Menge schliesst auch noch die durch heisse konzentrierte Salzsäure vorher löslich gemachte Kieselsäure mit ein; in den meisten Fällen ist letztere nur gering und beträgt etwa $^{1}/_{10}$ – $^{3}/_{10}$ 0/0, so dass sie vernachlässigt und der Kieselsäure des Thones ohne erheblichen Fehler zugerechnet werden kann. Soll aber eine ganz genaue Bestimmung des Thones bezw. der Thon-Kieselsäure ausgeführt werden, so werden die abgewogenen 28,25 g des Salzsäure-Rückstandes erst mit einer Lösung von Natriumkarbonat ausgekocht, ausgewaschen und der Rückstand hiervon mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Zur Bestimmung der gelösten Kieselsäure wird wie unter a β verfahren und die Menge Kieselsäure für sich aufgeführt.

β) Direkte Bestimmung. Der ausgewaschene Rückstand wird direkt in eine geräumige, glasierte Porzellanschale gebracht, mit einer hinreichenden Menge von Natriumkarbonatlösung unter Zusatz von etwas Natronlauge 2 Stunden ausgekocht, filtriert und ausgewaschen; das Filtrat wird darauf mit Salzsäure übersättigt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, einige Zeit im Luftbade erwärmt, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert, ausgewaschen und die auf dem Filter gesammelte Kieselsäure nach dem Trocknen und Glühen gewogen.

Der Rückstand vom Auskochen mit der Lösung von Natriumkarbonat dagegen wird für sich getrocknet, geglüht und gewogen; er wird aufgehoben und dient zur weiteren Untersuchung auf Silikate durch Aufschliessen mit Flusssäure (vergl. unten unter 3).

b) Bestimmung der aufgeschlossenen Basen.

α) Der Thonerde (und des Eisenoxyds). 100 ccm der obigen Lösung werden, nachdem etwa vorhandenes Eisenoxydul durch Kochen mit einigen Körnchen von chlorsaurem Kalium in Oxyd übergeführt ist, bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion mit Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt, filtriert, ausgewaschen und der Niederschlag nach dem Trocknen geglüht und gewogen. In den meisten Fällen besteht derselbe, wenn der Boden vorher mit heisser konzentrierter Salzsäure behandelt wurde, aus fast reiner Thonerde und kann als solche in Rechnung gestellt werden.

Ist jedoch eine besondere Bestimmung des Eisenoxyds wünschenswert, so wird eine 2. Portion von 100 ccm der Lösung in derselben Weise behandelt, der Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in der Lösung nach der Reduktion mit chemisch reinem Zink das Eisenoxydul wie oben S. 26 bestimmt.

- Bestimmung von Kalk und Magnesia. In dem Filtrat von der Ammoniak-Fällung wird der Kalk in bekannter Weise durch oxalsaures Ammon gefällt und im Filtrat hiervon die Magnesia mit phosphorsaurem Natrium. Die Menge an Kalk und Magnesia im Thon ist meistens nur gering.
- γ) Bestimmung der Alkalien bezw. des Kalis. Da die Thone durchweg mehr oder weniger Alkalien, besonders Kali enthalten, so werden 200 ccm der obigen Lösung zum Kochen erhitzt und mit einer hinreichenden Menge von Chlorbaryum gefällt; man lässt absetzen und vollständig erkalten, versetzt dann gleich mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon,¹) filtriert und verfährt zur Bestimmung der Alkalien wie S. 31 angegeben ist. Für gewöhnlich genügt es, nur das Kali zu bestimmen. Die Summe der gefundenen Bestandteile also von aufgeschlossener Kieselsäure + Thonerde und Eisenoxyd + Kalk + Magnesia + Alkalien wird als Thon in Ansatz gebracht.

8. Aufschliessung des von der Behandlung mit Schwefelsäure und Natriumkarbonat verbleibenden Rückstandes durch Flusssäure.

Der von der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure verbleibende und durch Kochen mit kohlensaurem Natrium von aufgeschlossener Kieselsäure befreite Rückstand (vergl. unter 2a, S. 32) besteht fast ausschliesslich aus Quarzsand und Silikaten: derselbe wird nach dem Trocknen und Einäschern des Filters geglüht, gewogen und darauf im Achatmörser fein zerrieben. Von dem gewogenen und fein zerriebenen Rück-

¹⁾ In der Kälte tritt zwischen schwefelsaurem Baryum und kohlensaurem Ammon wenn die Flüssigkeit nur kurze Zeit steht, keine Wechselzersetzung ein.

stand dient $^{1}/_{10}$ oder, wenn der Boden reich an in Salzsäure und Schwefelsäure löslichen Bestandteilen ist und verhältnismässig nur wenig Quarzsand + Silikate oder nur wenig Silikate enthält, $^{1}/_{5}$ desselben zur Aufschliessung mit Flusssäure.

Angenommen, die zum Aufschliessen mit Schwefelsäure verwendeten 28,25 g (entsprechend 30 g des ursprünglichen Bodens) hinterlassen 24,3476 g Rückstand (Quarzsand + Silikate), so wägt man hiervon nach dem Zerreiben 2,4348 g ab; diese entsprechen dann 3 g ursprünglichen Bodens (zum Aufschliessen mit Schwefelsäure hat man $^{1}/_{5}$ des Salzsäure-Rückstandes, zum Aufschliessen mit Flusssäure $^{1}/_{10}$ des Schwefelsäure-Rückstandes verwendet, also zu letzterem Zweck $\frac{1}{5} \times \frac{1}{10} = \frac{1}{50}$

der ursprünglich abgewogenen Bodenmenge von 150 g und $\frac{150}{50} = 3$ g). Berechnet man wie unter 2 S. 32 die gefundenen Resultate, d. h. den Gehalt an Kali bezw. Feldspat nicht für die abgewogenen 2,4348 g, sondern für 3 g, so erhält man den Gehalt direkt in Prozenten des ursprünglichen Bodens und umgeht die lästige Umrechnung.

Das Aufschliessen mit Flusssäure kann entweder mit flüssiger, d. h. gelöster, oder mit gasförmiger Flusssäure geschehen.

Im ersteren Falle bringt man obigen Rückstand in eine Platinschale, feuchtet ihn mit Wasser an und übergiesst mit starker Flusssäure. Darauf bedeckt man die Schale und lässt unter öfterem Umrühren mit einem Platinspatel 2—3 Tage stehen, bis die Masse breiartig zergangen ist. Darauf wird zur Austreibung der gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure unter mehrfachem Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und letztere durch Erhitzen der Schale, indem man eine ganz kleine Flamme vom Rande aus einwirken lässt, verjagt. Die von überschüssiger Schwefelsäure befreite trockne Masse wird mit warmem, salzsäurehaltigem Wasser aus der Schale aufgenommen, in ein Becherglas gespült und gekocht. Falls sich nicht alles löst, wird filtriert, der Rückstand in derselben Weise zum 2. oder 3. Male mit Flusssäure behandelt und die salzsaure Lösung zu der ersten gegeben.

Die Aufschliessung mit gasförmiger Flusssäure, welche vielfach vorgezogen wird, erfolgt in der Weise, dass der obige Rückstand in einer Platinschale flach ausgebreitet, mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet und in besonders für diesen Zweck hergestellte Bleikästen (mit doppeltem Rand und Deckel) gestellt wird, auf deren Boden sich gepulverter, mit konzentrierter Schwefelsäure angerührter Flussspat befindet. Der bedeckte, gut schliessende Bleikasten wird einige Tage — meistens genügen 2—3 Tage zur Aufschliessung von 3 bis 4 g — auf einer Temperatur von 50-70° erhalten, zeitweise geöffnet und dafür Sorge getragen, dass eine konstante Entwickelung von Flusssäure statt hat. Nach 2-3 Tagen nimmt man die Platinschale heraus, verdampft vorsichtig die überschüssige Schwefelsäure, nimmt mit salzsäurehaltigem Wasser auf, und falls Substanz ungelöst bleibt, so wird dieselbe abfiltriert, nach dem Trocknen und Glühen in derselben Weise zum 2. und event. zum 3. Male behandelt. Die salzsaure Lösung enthält die in den Feldspaten und sonstigen Silikaten enthaltenen Basen, nämlich: Thonerde (event. auch etwas Eisenoxydul und Manganoxydul), Kalk, Magnesia, Kali und Natron.

In den meisten Fällen kommen nur Thonerde, Kali und Natron in Betracht, während die anderen Basen nur in sehr geringer Menge vorhanden sind und nicht

bestimmt zu werden brauchen. Die Bestimmung der Basen erfolgt nach den unter $2 \ b \ \alpha$ und $2 \ b \ \gamma$ (S. 33) angegebenen Verfahren. Ist Kalk und Magnesia in grösserer Menge vorhanden, so werden auch diese quantitativ bestimmt, und ist in der Berechnung neben Kali- und Natronfeldspat auch auf Kalkfeldspat bezw. Magnesiaglimmer Rücksicht zu nehmen.

Man berechnet nämlich den gefundenen Gehalt an Kali auf Orthoklas bezw. Kalifeldspat nach dessen Konstitutionsformel um, den gefundenen Gehalt an Natron, wenn derselbe mehr als $^1/_{10}$ des Kalis beträgt, desgl. auf Natronfeldspat (Albit), den Gehalt an Kalk und Magnesia, wenn er mehr als $^1/_{20}$ vom Gehalt an Kali und Natron beträgt, 1) auf Kalkfeldspat bezw. Magnesiaglimmer.

Bei der Umrechnung können folgende Formeln und folgender prozentiger Gehalt als Grundlage dienen:

Kalifeldspat,	Natronfeldspat,	Kalkfeldspat,	Magnesia-
Orthoklas	Albit	Anorthit	glimmer
$(\mathbf{K_2 Al_2 Si_6 O_{16}}) =$	$(Na_2Al_2Si_6O_{16}) =$	$CaAl_2Si_2O_8 =$	$Mg_6 Al_6 Si_6 O_{27} =$
$K_9OAl_9O_8(SiO_9)_6$	$Na_2OAl_2O_8(SiO_2)_6$	$\operatorname{CaO}\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_8(\operatorname{Si}\operatorname{O}_2)_2$	$(MgO)_6(Al_2O_8)_8(SiO_2)_6$
$K_2O = 16,89^{\circ}/_{\circ}$	$Na_2O = 11.82^{\circ}/_{0}$	$CaO = 20,10^{\circ}/_{\circ}$	$MgO = 29,80^{\circ}/_{0}$
$Al_2O_8 = 18,43$	$Al_2O_8 = 19,56$ "	$Al_2O_8 = 36,82$	$Al_2O_8 = 25.50$
$SiO_2 = 64,68$,	$SiO_2 = 68,62$	$SiO_2 = 43,08$,	$SiO_2 = 44,70$

Man multipliziert daher den gefundenen Gehalt:

von	Kali	Natron	Kalk	Magnesia
\mathbf{mit}	5,921	8,460	4,975	3,355,

um die entsprechende Menge Silikate zu erhalten.

Für gewöhnlich hat man es nur mit Kali- und Natronfeldspat in den Böden zu thun. Ist statt des Kalifeldspats Kaliglimmer anzunehmen, so ist zu berücksichtigen, dass derselbe im reinen Zustande $13,0^{\circ}/_{0}$ Kali, $38,2^{\circ}/_{0}$ Thonerde, $44,6^{\circ}/_{0}$ Kieselsäure und $4,2^{\circ}/_{0}$ Wasser zu enthalten pflegt, folglich der Gehalt an Kali mit 7,692 multipliziert werden muss, um dessen Menge zu finden.

Sind neben grösseren Mengen Kalk, Magnesia auch bedeutendere Mengen Eisenoxyd (als Eisenoxydul) gefunden worden, so können diese von Augit und Hornblende herrühren und ist event. eine Umrechnung auf diese vorzunehmen; hierbei kann folgende prozentige Zusammensetzung dieser Silikate zu Grunde gelegt werden:

CaO MgO FeO Al₂O₃ SiO₂ Augit .
$$21,9^{\circ}/_{0}$$
 $14,5^{\circ}/_{0}$ $9,8^{\circ}/_{0}$ $4,2^{\circ}/_{0}$ $49,6^{\circ}/_{0}$ Hornblende $13,0$, $13,2$, $17,0$, $5,8$, $51,0$,

Wenn die Aufschliessung des Thones mit Schwefelsäure eine vollständige gewesen ist, so wird in dem mit Flusssäure aufgeschlossenen Rückstande nicht mehr Thonerde gefunden, als der aus dem Gehalt an Kali, Natron oder Kalk und Magnesia berechneten Menge Silikate entspricht. Verbleibt aber ein grösserer Überschuss von Thonerde, so ist dieser mit der entsprechenden Menge Kieselsäure als "thonige Substanz" anzusehen, welche sich der aufschliessenden Wirkung der Schwefelsäure entzogen hat; in diesem Falle nimmt man für den wasserfreien Thon $\mathrm{Al_2O_3(SiO_2)_2} = 46,1^0/_0$ Thonerde und $53,9^0/_0$ Kieselsäure an und berechnet darnach aus dem Überschuss an Thonerde durch Multiplikation mit 2,169 die

¹) Geringere Mengen als ¹/₁₀ vom Kali an Natron bezw. ¹/₂₀ vom Kali oder Natron an Kalk und Magnesia können als Bestandteile von Kali- bezw. Natronfeldspat herrührend angesehen werden.

Menge "thonige Substanz", welche der durch Schwefelsäure gefundenen Thonmenge hinzuzuzählen ist.

Die Aufschliessung der Silikate kann nach neuen Vorschlägen von G. Jannasch und O. Heidenreich¹) auch mittelst Borsäure geschehen.

Erforderlich dazu ist eine alkalifreie Borsäure, die durch sorgfältiges 2-3 maliges Umkrystallisieren eines guten Handelspräparats erhalten, dann durch Glühen in kleinen Portionen (2-3 g) im Platintiegel entwässert und gepulvert wird.

Von solcher Borsäure benutzt man auf je 1 g Silikat 3-4 g für leicht aufschliessbare, 5-6 g für schwerer aufschliessbare Silikate und 8 g für Feldspat.

Man glüht 5—10 Minuten mit kleiner Flamme zur Vertreibung des vorhandenen Wassers und dann erst mit voller Flamme. Sobald die Masse ruhig fliesst, glüht man noch einige Zeit mit gewöhnlichem Brenner und zuletzt auf dem Gebläse.

Nach beendigter Aufschliessung setzt man den bedeckten, glühend heissen Tiegel in ein mit kaltem Wasser umgebenes Thondreieck, bringt die sich leicht ablösende Schmelze in eine geräumige Platinschale und zersetzt die Schmelzmasse unter schwachem Erhitzen mit kochend heissem Wasser und Salzsäure.

Ist die Aufschliessung vollständig gewesen, so lassen sich auf dem Boden der Platinschale nicht die geringsten harten Teilchen fühlen. Die Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, wobei die Flüssigkeit nach einiger Zeit infolge Ausscheidung von Siliciumhydroxyd gelatiniert; von da an muss bis zur vollständigen Trockne häufig umgerührt werden.

Die Entfernung der Borsäure geschieht mittelst Salzsäuremethyläther, den man dadurch erhält, dass man in eine mit einem geschliffenen Röhreneinsatz versehene dünnstrahlige Spritzflasche 250 ccm Methylalkahol giebt und durch das Spritzrohr unter Abkühlung 2—3 Stunden einen lebhaften Strom von Salzsäuregas leitet, welches vorher durch Wasch-bezw. Trockenflaschen von konzentrierter Schwefelsäure und Chlorcalcium gegangen ist.

Mit der so erhaltenen Flüssigkeit übergiesst man in Mengen von 60—70 ccm den Schmelzrückstand, erwärmt im Wasserbade, bis der Alkohol verjagt ist, und wiederholt dieses 3—4 mal, um alle Borsäure auszutreiben.

Die verbleibende Salzmasse wird nach dem vollständigen Trockenrühren mit dem Platinspatel 1 Stunde bei 110° getrocknet, der Trockenrückstand mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure durchfeuchtet, 10 Minuten lang stehen gelassen, darauf mit 75 ccm Wasser versetzt, 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, die unlösliche Kieselsäure abfiltriert und mit kochendem Wasser, dem man anfänglich auf dem Trichter verdünnte Salzsäure zutröpfelt, gründlich ausgewaschen. Das Filtrat muss nochmals eingedampft und in gleicher Weise behandelt werden, da 0,5—2,0°/0 Kieselsäure gelöst bleiben können, welche sonst später mit Thonerde und Eisen zusammen ausfallen würden.

Nach einigen Versuchen hierselbst scheint das Verfahren auch bei Böden trotz des hohen Gehaltes an Sand anwendbar zu sein, wenn man genügend grosse Mengen Borsäure anwendet.

4. Bestimmung des Quarzes.

Die Menge des Quarzes in dem Boden ergiebt sich einfach durch Differenz-Berechnung. Man addiert die in dem mit Flusssäure aufgeschlossenen Rückstande gefundene Menge von Thonerde, Kali, Natron etc., berechnet aus diesen nach vorstehenden Angaben die entsprechende Menge Kieselsäure, addiert diese ebenfalls hinzu und zieht die Summe von der zum Aufschliessen verwendeten Menge Sand + Silikate ab; der Rest ist als "reiner Quarzsand" anzusehen und in Rechnung zu stellen.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 1896, Bd. 12, S. 208.

III. Bestimmung einzelner Bestandteile des Bodens.

1. Bestimmung des Humus.

Dieselbe ist S. 15 u. f. beschrieben.

Es erübrigt, hier noch einige Verfahren zur Ermittelung der Beschaffenheit des Humus mitzuteilen. Dieselbe ergiebt sich zum Teil schon aus dem Verhältnis, in welchem der Kohlenstoff zum Stickstoff steht; je enger bei mittlerem Humusgehalt $(3-4^{\circ}/_{0})$ das Verhältnis ist, um so günstiger im allgemeinen. Das Verhältnis von organisch gebundenem Stickstoff zum Kohlenstoff kann schwanken von 1:5 bis 1:20 und selbst bis 1:40; die weitesten Verhältnisse kommen meist nur bei sehr hohem Gehalt des Bodens an Humussubstanz, die engsten bei sehr geringer absoluter Menge derselben vor. Zu weiteren Charakterisierungen der Humussubstanz kann dienen:

- a) Die mikroskopische Untersuchung der einzelnen Schlämmprodukte, die Ermittelung des Glühverlustes der letzteren; hierdurch erhält man Aufschluss über den Grad der Zerteilung und Vermoderung des Humus.
 - b) Die Reaktion der Humussubstanz und des Bodens überhaupt.

Man legt ein mässig feuchtes Klümpchen Erde auf empfindliches blaues und rotes oder auch neutrales Lackmuspapier und beobachtet, ob im nächsten Umkreise der Erdprobe eine Farbenveränderung eintritt.

Da aber die im Boden vorhandene freie Kohlensäure eine Rötung des Lackmuspapiers bewirken kann, so muss man das Lackmuspapier trocknen und sehen, ob die Rötung auch noch nach dem Trocknen sichtbar bleibt.

Eine saure Beschaffenheit des Humus deutet auf einen mangelhaften Luftzutritt zum Boden hin und ist stets als ein ungünstiges Verhalten zu bezeichnen.

c) Knop¹) schüttelt zur Bestimmung freier Humussäure 100 g Erde mit 200 ccm einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Calcium, welche so bereitet und titriert ist, dass sie in dieser Menge 1 g CaO und die der Salpetersäure äquivalente Menge Ätzammoniak enthält.

Nach öfterem Umschütteln im Verlauf von 24 Stunden filtriert man, misst einen Teil der ammoniakalischen Flüssigkeit ab und bestimmt darin den noch vorhandenen Kalk. Der fehlende Kalk ist, wie Knop bemerkt, fast ganz von der Humussubstanz des Bodens gebunden²) und drückt teils die vorhandene Menge, teils auch gewisse Eigenschaften desselben aus.³)

- d) Über das Verhalten des Humus gegen Sauerstoff und Bildung von Kohlensäure aus demselben vergl. unter "Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Bodens" No. 12 S. 63.
- e) Über die Menge der an Kalk gebundenen Humussubstanz erfährt man annähernden Aufschluss, wenn man die Kohlensäure im ungeglühten und geglühten Boden bestimmt; dabei muss nach dem Glühen die Erde wiederholt mit kohlensaurem Ammon angefeuchtet und schwach geglüht werden bis zur Konstanz des Gewichtes. Die Differenz im Kohlensäure-Gehalt vor und nach dem möglichst schwachen Glühen giebt annähernd die Menge des in humusartiger Verbindung ursprünglich vorhandenen Kalkes an.

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. VIII, S. 40.

³) Jedoch sind hierbei auch Thon und Eisenoxyd, sowie überhaupt diejenigen Stoffe, von denen die Absorptionsfähigkeit des Bodens abhängt, mehr oder weniger mit massgebend.

⁸⁾ Über die Bestimmung freier Humussäure vergl. auch unter "Untersuchung von Moorboden" (S. 85).

2. Bestimmung der Kohlensäure.

Über die Bestimmung der gebundenen Kohlensäure vergl. S. 17.

Unter Umständen ist es auch — besonders für hygienische Untersuchungen — von Belang, die in der Bodenluft gasförmig vorhandene Kohlensäure zu bestimmen, weil sie uns einen Massstab für die Menge der organischen Stoffe im Boden und für die Grösse der Zersetzungsprozesse angiebt. Man treibt für den Zweck in den Boden ein grösseres cylinderförmiges Loch, versenkt darin mehrere Glas- oder Bleirohre von verschiedener Länge bis zur gewünschten Tiefe, lässt das Loch, wie es meistens geschieht, sich von selbst wieder zuziehen oder füllt dasselbe besser mit derselben ausgehobenen Erde wieder an und wartet einige Tage, bis sich alles ordentlich gesetzt hat.

Dann verbindet man das Ende der ca. 15 cm über der Bodenfläche befindlichen Röhre (bezw. Röhren) mit einer Gasreinigungsflasche, worin sich konzentrierte Schwefelsäure befindet, und letztere weiter mit einer v. Pettenkofer'schen Absorptionsröhre von 120 ccm Inhalt, welche mit titrierter Barytlauge gefüllt ist. Vor Beginn des Versuches wird ca. 1 l Luft mittelst Aspiratoren ausgesaugt und dann erst die Absorptionsröhre eingeschaltet. Die Barytlauge ist so gestellt, dass 30 ccm derselben von 20 ccm einer Oxalsäurelösung neutralisiert werden, welche in 1 l 2,8636 g krystallisierte reine Oxalsäure enthält; 1 ccm dieser Lösung entspricht genau 1 mg Kohlensäure.

Wenn eine hinreichende Menge Luft durchaspiriert ist, wird der Inhalt der Absorptionsröhre in eine Flasche von 200—250 ccm Inhalt gegeben, dort vom kohlensauren Baryum vollständig absetzen gelassen; von der geklärten Flüssigkeit werden mittelst einer Pipette 30 ccm abgehoben und in einem Kölbchen unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator mit der Oxalsäure titriert.

Wenn

- a = Kohlensäuremenge in Gramm,
- s = specif. Gewicht der Kohlensäure bei 0° und 760 mm Barometerstand, nämlich = 0,001977,

ist, so nehmen a Gramm Kohlensäure ein Volumen (v) ein von $\frac{a}{s}$, oder bei t^0 und b mm Druck ist:

$$v = \frac{a}{s} (t + tx) \frac{760}{b},$$

worin x = Ausdehnungs-Koefficient der Luft = 0,003665 für je 1° Temperaturerhöhung ist; ist die Anzahl der durchaspirierten Liter Luft = 1, so berechnet sich Volumen Kohlensäure pro Mille in der Luft nach der Formel:

$$v = \frac{a (t + t.0,003665).760}{s.b.1}$$

Man kann die Kohlensäure der Bodenluft selbstverständlich auch anstatt durch Titration gewichtsanalytisch bestimmen, indem man die von Wasser befreite Bodenluft durch einen vorher gewogenen Kaliapparat aspiriert und denselben nach dem Versuch zurückwiegt. Alsdann muss jedoch der Kaliapparat an beiden Seiten durch Chlorcalciumrohre abgetrennt werden, um Zutritt von Wasser von beiden Seiten auszuschliessen.

3. Bestimmung der Gesamtmenge des Stickstoffs.

a) Nach Kjeldahl.

Um unter allen Umständen sicher zu gehen und bei etwa grösserer Menge Salpetersäure keinen Verlust zu haben, so verfährt man nach der Jodlbauer'schen Modifikation.

Man wendet die Substanz lufttrocken an, und zwar von Humus- und Torfböden 1—2 g, von humosen Sandböden, Sandschlick 2—5 g, von gewöhnlichem Ackerboden 5—10 g in fein gepulvertem Zustande, fügt 20 ccm der Phenolschwefelsäure, wie unter Düngemittel (S. 133) angegeben ist, und 1 Tropfen metallisches Quecksilber hinzu und verbrennt.

Um ein Stossen bei der Destillation des Ammoniaks zu vermeiden, verdünnt man nach der Verbrennung mit wenig Wasser und giesst vorsichtig quantitativ von dem zurückbleibenden Sande ab. Dann spült man noch 3 mal mit wenig Wasser den Kolben aus und giesst jedesmal von dem Sande vorsichtig ab. Die auf diese Weise vom Sande befreite Lösung des schwefelsauren Ammons wird wie gewöhnlich der, Destillation unterworfen (siehe unter Düngemittel).

Man kann auch in der Weise dem besprochenen Stossen vorbeugen, dass man 50 g Boden mit 100 ccm oder 150 ccm Phenolschwefelsäure in einer Porzellanschale übergiesst und unter häufigem Umrühren so lange auf dem Wasserbade digeriert, bis alle organische Substanz gelöst ist. Sodann bringt man das Ganze in einen 250 ccm fassenden Kolben, spült mit konzentrierter Schwefelsäure quantitativ nach und füllt mit letzterer, nachdem vorher gekühlt worden, zur Marke auf, mischt gehörig durch Umschütteln und lässt den Sand absetzen. Von der überstehenden Flüssigkeit pipettiert man 25 ccm ab und benutzt diese zur Verbrennung.

Das Verfahren ist nicht absolut genau, da das vom Sande eingenommene Volum unberücksichtigt gelassen wird. Dieser Fehler dürfte jedoch dadurch ausgeglichen werden, dass es bei Anwendung solch grosser Mengen Boden besser gelingt, eine ordentliche Durchschnittsprobe zu erhalten.

b) Nach der Natronkalk-Methode.

5-10 g der lufttrockenen Substanz werden, wie üblich, mit Natronkalk verbrannt.

Zu bemerken ist, dass durch Verbrennen mit Natronkalk bei Gegenwart von salpetersauren Salzen der Stickstoff der letzteren nur dann vollständig in Ammoniak übergeführt wird, wenn eine genügend grosse Menge von organischer Substanz zugegen ist. Bei humusarmen Böden wird man daher sicher verfahren, wenn man etwa 0,5 g reinen Rohrzucker vor dem Verbrennen der Bodenprobe beimischt, indem man die letztere mit der wässrigen Lösung des Zuckers zusammenrührt und die Masse wieder eintrocknet.

4. Bestimmung des Ammoniak.

a) Völlig zuverlässig und bei humusreichen Böden allein anwendbar ist folgende Methode:

Man bringt eine 100 g bei 125° getrockneter Feinerde entsprechende Menge lufttrockener Feinerde in eine gewogene 1—2 l fassende Kochflasche, setzt ohne zu erwärmen 50 ccm verdünnte Salzsäure¹) (1 Vol. konz. HCl + 4 Vol. H₂O)

¹⁾ Die verdünnte Salzsäure ist auf einen etwaigen Ammoniakgehalt zu prüfen und dieser bei der Bestimmung in Abzug zu bringen.

zu, und nach dem Entweichen der Kohlensäure nochmals 50 ccm und event. noch weitere 50 ccm, bis die Salzsäure auch nach wiederholtem Umschütteln ganz unverkennbar vorwaltet. Man fügt jetzt ammoniakfreies Wasser zu, so dass man im ganzen etwa 400 ccm Flüssigkeit hat, mischt gleichmässig, wägt den Kolben, lässt ihn stehen, bis die über dem Boden stehende Flüssigkeit klar geworden ist, zieht dieselbe mittelst eines mit Quetschhahn versehenen Hebers vorsichtig ab und bestimmt die Menge der dekantierten Flüssigkeit durch Zurückwägen des Kolbens.

Um zu erfahren, welchen Teil der im ganzen vorhandenen Flüssigkeit man herausgenommen hat, filtriert man den ungelösten Rückstand ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn bei 125° und zieht sein Gewicht von dem des anfänglichen Gesamtinhaltes der Kochflasche ab. In der dekantierten Lösung bestimmt man den Gehalt an Ammoniak, indem man den salzsauren Bodenextrakt mit frisch geglühter Magnesia destilliert, dabei das überdestillierende Ammoniakgas möglichst vor jeder Berührung mit Kork oder Kautschuk schützt, durch fitrierte Schwefelsäure absorbieren lässt und diese unter Anwendung von Cochenille-Tinktur als Indikator zurücktitriert.

Nach A. Baumann¹) soll — namentlich bei Anwendung gläserner Kühlröhren — der Ammoniakgehalt des Destillates azotometrisch bestimmt werden. Die gefundene Menge Ammoniak wird dann auf die Gesamtlösung und somit auf 100 g bei 125° getrocknete Feinerde berechnet.

- b) Bei humusarmen Böden kann man durch direkte Destillation mit MgO ein annäherndes Resultat erhalten.
- c) Ebenso liefert bei humusarmen Böden die Schlösing'sche Methode ziemlich annähernde Resultate, jedoch darf man die Natronlauge auf keinen Fall länger als 48 Stunden⁹) einwirken lassen.

Es werden 50 g des lufttrockenen Bodens auf ein grosses Uhrglas flach ausgebreitet, mit 40 ccm kalter, aber völlig konzentrierter Natronlauge gleichmässig angefeuchtet, dann schnell ein gläserner Dreifuss mit einem Schälchen, worin ein gemessenes Volumen von titrierter Schwefelsäure enthalten ist, in die Erde hineingestellt und das Ganze unter eine mit Quecksilber abgesperrte oder sonstwie luftdicht verschliessbare Glasglocke gebracht. Nach 48 Stunden wird durch Zurücktitrieren der Schwefelsäure mit Natronlauge das Ammoniak bestimmt.

d) Die azotometrische Methode ist für die Bodenanalyse in der von Knop angegebenen Form nach A. Baumann unbrauchbar.

5. Bestimmung der Salpetersäure.

Man übergiesst 1000 g des lufttrockenen Bodens mit so viel Wasser, dass die Menge des letzteren mit der im Boden schon vorhandenen Feuchtigkeit 2000 ccm beträgt. Unter häufigem Umschütteln lässt man 48 Stunden lang stehen, filtriert dann 1000 ccm möglichst klar ab und konzentriert diese Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Natronhydrat durch Eindampfen im Wasserbade auf ein kleines Volumen. Bei Gegenwart ziemlich beträchtlicher Mengen von löslicher Humussubstanz wird diese durch Aufkochen der Flüssigkeit mit Kalkmilch und nach dem Filtrieren der überschüssige Kalk durch Hineinleiten von Kohlensäure ausgefällt. Die wiederum abfiltrierte Flüssigkeit teilt man alsdann, um die Salpetersäurebestimmung 2mal entweder nach gleicher oder verschiedener Methode — siehe unter Düngemittel — vornehmen zu können, in 2 gleiche Hälften. Jede Portion entspricht also einem Quantum von 250 g des lufttrockenen Bodens.

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1887, Bd. 33, S. 255.

²⁾ A. Baumann, ebendort S. 247.

6. Bestimmung des Chlors bezw. Kochsalzes.

Es werden 200 g Boden in einem Literkolben mit destilliertem Wasser, bis zur Marke versetzt, unter häufigem Umschütteln 48 Stunden lang in Berührung gelassen, sodann 500 ccm abfiltriert und das Filtrat unter Zusatz von ein wenig kohlensaurem Natrium bis auf etwa 100 ccm eingedampft, wenn viel organische Substanz (Humus) zugegen sein sollte, mit etwas Chamäleonlösung — aber nicht im Überschuss - versetzt, gekocht, wieder filtriert, die Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt, endlich das Chlor mit salpetersaurem Silber ausgefällt, indem man die kochendheisse Flüssigkeit fortwährend und so lange mit einem Glasstabe umrührt, bis der Niederschlag sich zusammenballt und die Flüssigkeit sich vollständig klärt. Das so erhaltene Chlorsilber muss sofort und rasch abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und im Dunkeln bei 100° getrocknet werden. Man trennt sodann so gut als möglich das Chlorsilber vom Filter und verbrennt letzteres für sich in einem geglühten und gewogenen Porzellantiegel. Da durch die Filterkohle die am Filter noch haften gebliebenen Teile zum Teil zu Silber reduziert worden sind, so durchtränkt man die Filterasche mit einem Tropfen Salpetersäure, erwärmt etwas, um das Silber zu lösen, und fügt dann einen Tropfen Salzsäure hinzu. Nachdem man durch vorsichtiges Erwärmen die überschüssige Säure verjagt hat, giebt man auch die Hauptmenge des Chlorsilbers in den Porzellantiegel und glüht nun so stark, bis das Chlorsilber zu einem Regulus zusammen-Man lässt den Tiegel im Exsikkator erkalten und wiegt das Chlorsilber.

Zweckmässig ist es jedoch, vorher die in der Lösung vorhandene Schwefelsäure durch chlorfreies salpetersaures Baryum auszuscheiden; das so erhaltene schwefelsaure Baryum muss, wenn es quantitativ bestimmt werden soll, nach dem Glühen und nachdem es mit Salpetersäure angefeuchtet und nochmals schwach geglüht worden ist, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und nach dem Filtrieren und Glühen gewogen werden.

7. Bestimmung des Schwefels.

- a) Man übergiesst 25 g der lufttrockenen Feinerde in einer Platinschale mit einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Kalium und Kalilauge, trocknet ein und erhitzt bis zum Glühen. Nach dem Erkalten kocht man die Masse mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aus, verdampft behufs Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf und fällt mit Chlorbaryum. Von der so gefundenen Schwefelsäure bringt man diejenige Menge in Abzug, welche in dem mit heisser Salzsäure bereiteten Auszug gefunden wurde. Die Differenz entspricht den anorganischen oder organischen Schwefelverbindungen.
- b) 5—10 g¹) des feingepulverten lufttrockenen Bodens werden mit 20 ccm destilliertem Wasser und 5 ccm reinem schwefelsäurefreiem Brom in einer böhmischen Glasröhre eingeschmolzen und in einem Wasserbade allmählich unter häufigem Umschütteln bis auf 70° erhitzt. Die Röhre wird durch Anfeilen und Absprengen der Spitze geöffnet, ihr Inhalt in ein Becherglas gespült, mit Wasser verdünnt und so lange erhitzt, bis kein Bromgeruch mehr wahrnehmbar ist. Darauf filtriert man den Boden ab und fällt die Schwefelsäure im Filtrat in gewöhnlicher Weise mit Chlorbaryum, nachdem man vorher salzsauer gemacht hat. Berechnung des Schwefels wie unter a.
- c) 20 g des mit Wasser extrahierten und getrockneten Feinbodens werden nach M. Fleischer²) in einem aus böhmischem Glase bestehenden Rohre im Luft-

¹⁾ Wahnschaffe, Anleitung zur Bodenuntersuchung 1887, S. 128.

²⁾ Ebendort S. 126.

strome geglüht, wobei etwa vorhandene Schwefelverbindungen zersetzt und der Schwefel in Schwefelsäure und schweflige Säure übergeführt wird.

Man schiebt zuerst in das Rohr A einen Glaswollepfropfen hinein, schüttet dann die Substanz lose darauf und fügt einen zweiten Glaswollepfropfen hinzu. Das hintere Ende der Röhre A verbindet man mit einer Wasser enthaltenden Gaswaschflasche C, um den durchzusaugenden Luftstrom kontrolieren zu können. Das vordere Ende verbindet man mit einer Pelligot'schen U-röhre B, schwefelsäurefreie Kalilauge enthaltend; auf das andere Ende der Pelligot'schen Röhre setzt man ein sogenanntes Chlorcalciumrohr auf, welches jedoch anstatt Chlorcalcium mit Kalilauge befeuchtete Glasperlen enthält, verbindet letzteres mit einem Aspirator und zwar zweckmässig mittelst einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre, welche am horizontalen Arme zu einer Kugel ausgeblasen ist, in welche man etwas neutralisierte Lackmuslösung bringt, welche während der Operation ihre Farbe nicht ändern darf. Das Rohr wird so beschickt in einen Verbrennungsofen eingelegt

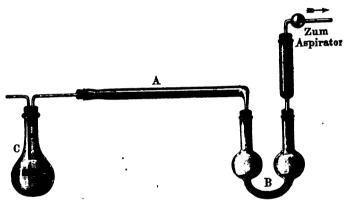


Fig. 8. Apparat zur Schwefelbestimmung nach Fleischer.

und während ein beständiger Luftstrom hindurchstreicht, von hinten nach vorne fortschreitend bis zur Rotglut erhitzt. Durch vorsichtiges Erhitzen treibt man auch die sich am vorderen Ende verdichtenden Destillationsprodukte in die Vorlage. Die Kalilauge wird dann mit Salzsäure übersättigt, mit Brom versetzt, um die schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen, und das Brom durch Kochen entfernt. Darauf fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum, filtriert, trocknet und glüht. Da jedoch leicht aus der konzentrierten Salzlösung etwas mitgerissen wird, so wäscht man vor dem Wägen das schwefelsaure Baryum nochmals durch Digerieren auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure aus und wägt erst, nachdem es abermals filtriert, gut ausgewaschen und geglüht worden ist.

Bei Moorboden empfiehlt es sich, die Substanz im Sauerstoffstrom zu glühen. Fleischer berechnet die in pflanzenschädlicher Form vorhandene Schwefelsäure folgendermassen:

- 1. Als freie Schwefelsäure (der Schwefelsäurerest, welcher nach Verrechnung auf die Basen des Wasserauszuges übrig bleibt);
- 2. Schwefelsäure, in Eisenvitriol enthalten (berechnet aus dem Eisenoxydulgehalt des Wasserauszüges):
- 3. Schwefelsäure, welche aus Schwefeleisen entstehen kann (durch Glühen des mit Wasser extrahierten Bodens erhalten).

8. Bestimmung des Eisenoxyduls.

a) Man übergiesst etwa 30 g Erde in einer passenden Kochflasche (mit aufgesetztem engerem Glasrohr) mit 60 ccm heisser konz. Salzsäure, nachdem man vorher einige Sodakrystalle oder Stückchen von reinem Marmor in die Flasche geworfen hat, und kocht eine Zeit lang. Hierauf verdünnt man stark mit kochend heissem Wasser, neutralisiert die Flüssigkeit, ohne zu filtrieren, mit Natron oder Ammoniak (bei Gegenwart von viel Chlornatrium oder Chlorammonium wird die Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd wesentlich verlangsamt),1) löst den entstandenen Niederschlag durch einige Tropfen Salzsäure wieder auf und fällt mit möglichst wenig essigsaurem Natrium (s. S. 26 & 1). Sodann bringt man den ganzen noch heissen Inhalt der Kochflasche rasch auf ein hinreichend grosses Filter und wäscht mehrmals mit kochendem Wasser aus. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden, fügt etwas Salzsäure hinzu, oxydiert das Eisenoxydul durch einige Stückchen chlorsaures Kalium, entfernt die Flüssigkeit vom Feuer und fällt von neuem mit essigsaurem Natrium. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Schwefelsäure oder nach dem Glühen durch Zusammenschmelzen der fein gepulverten Masse mit saurem schwefelsaurem Kalium gelöst und in der Lösung das Eisen durch Chamäleonlösung titriert (S. 26 \$2).

Die Gegenwart von organischer Substanz in der Bodenlösung lässt überall nur eine annähernd richtige Bestimmung des Eisenoxyduls erwarten. Auch zeigt bekanntlich das Eisenoxydul ein sehr verschiedenes Verhalten zum Wachstum der Kulturpflanzen, je nachdem dasselbe an Kieselsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure oder an Humussubstanzen im Boden gebunden ist. Um hierüber einigen Aufschluss zu erhalten, muss man den Boden unter geeigneten Vorsichtsmassregeln (in einer Kohlensäure-Atmosphäre etc.) mit verschiedenen Lösungsmitteln, mit Wasser, verdünnter Essigsäure, neutralen weinsauren Salzen, mit kalter und heisser Salzsäure, Schwefelsäure etc. behandeln und diese verschiedenen Auszüge wenigstens qualitativ auf die Gegenwart grösserer oder geringerer Mengen von Eisenoxydul prüfen. Der Rückstand von der Behandlung des Bodens mit konz. Schwefelsäure (S. 32) enthält selten irgendwie beträchtliche Mengen von Eisenoxydul. Sollte jedoch letzteres der Fall sein und die Bestimmung des Eisenoxyduls wünschenswert erscheinen, so lässt sich dieses mit Chamäleonlösung bestimmen, nachdem man das Aufschliessen der Substanz im Kohlensäurestrome nach Cooke²) mittelst Flusssäure oder nach Wilbur und Whittlesen³) durch eisenfreies Flussspat- oder Kryolithpulver bewirkt hat.

b) Wir bestimmen bei mässig humushaltigen Böden mit gutem Erfolge das Eisenoxydul wie folgt:

10 g des lufttrockenen Bodens werden in einen 250 ccm oder 500 ccm fassenden Kolben gebracht, mit etwa 100 ccm verdünnter (1:3) Schwefelsäure übergossen, nachdem man die überstehende Luft durch Einleiten von Kohlensäure vertrieben bezw. durch letztere ersetzt hat; der Kolben wird alsdann mit einem Bunsen'schen Ventil verschlossen. Man digeriert jetzt unter öfterem Umschwenken auf dem Wasserbade ungefähr 2 Stunden, lässt erkalten, füllt mit ausgekochtem destilliertem Wasser, dem man noch etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzt, damit die Flüssigkeit sehr stark sauer ist, zur Marke auf und mischt den Inhalt. Man lässt verstopft stehen, bis sich der ungelöste Boden vollständig gesetzt hat, hebt einen aliquoten Teil der klaren Flüssigkeit ab und titriert diese mit $^{1}/_{10}$ Normal-Chamäleon (S. 26 β 2), indem man die erste, einige Sekunden anhaltende Rötung der Lösung als

¹⁾ Über die Bestimmung des schwefelsauren Eisenoxyduls und freier Schwefelsäure vergl. auch unter "Untersuchung von Moorboden".

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 7, S. 98.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 10, S. 98.

Endreaktion annimmt. Bei humusreichen Böden liefert dieses Verfahren indes leicht zu hohe Resultate, weil auch die gelöste organische Substanz schon in der Kälte reduzierend auf Chamäleon wirkt.

9. Bestimmung von Kupfer und Blei.

Kupfer und Blei finden sich mitunter im natürlichen Boden oder können durch Fabrikabgänge oder durch Düngung mit Strassenkehricht bezw. Hausabfällen in den Boden gelangen. Zu ihrer Bestimmung wird in die erwärmte salzsaure Bodenlösung Schwefelwasserstoff geleitet; ist gleichzeitig auch auf Zink Rücksicht zu nehmen, so muss man stärker salzsauer machen, da nach verschiedenen Beobachtungen sonst das Zink teilweise mitgefällt wird. Nach den Versuchen von R. Grundmann¹) setzt man auf etwa 250 ccm Lösung 30 ccm Salzsäure von 1,1 specifischem Gewicht zu und leitet bei etwa 70° Schwefelwasserstoff ein, bis zum starken Vorwalten, filtriert, ehe der Schwefelwasserstoffüberschuss entwichen oder zersetzt ist, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, trocknet, röstet, löst wieder in Königwasser, verdampft zur Trockne, setzt Wasser und Salzsäure zu, wie oben, und fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff.

Der so zinkfreie Niederschlag wird wieder filtriert, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, mit destilliertem Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit reiner Schwefelsäure in nicht zu geringem Überschuss, verdampft, bis das Schwefelsäurehydrat anfängt, sich zu verflüchtigen,²) lässt erkalten, fügt Wasser zu und filtriert ohne Säumen das ungelöst bleibende schwefelsaure Blei ab. Sollte der Rückstand nicht mehr genug freie Schwefelsäure enthalten, so fügt man zu demselben verdünnte Schwefelsäure, bevor man Wasser zusetzt. Den Niederschlag wäscht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdrängt dieses zuletzt durch Weingeist, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als schwefelsaures Blei (PbSO₄).

Im Filtrat vom schwefelsauren Blei wird das Kupfer bestimmt, indem man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und mit Kalilauge versetzt. Das gefällte Kupferoxydhydrat wird abfiltriert, heiss ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und als Kupferoxyd (CuO) gewogen.

Auch lässt sich das Kupfer elektrolytisch abscheiden und bestimmen.

In den beiden vereinigten Filtraten vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird zuerst durch Kochen der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und das Zink wie folgt bestimmt:

10. Bestimmung von Zink.

Da man gewöhnlich grosse Mengen von Eisen in den Bodenlösungen hat, so scheidet man am besten letzteres zuerst durch essigsaures Natrium ab $(S.\ 26,\ \beta.\ 1.)$, filtriert und bestimmt in der essigsauren Lösung das Zink, indem man in die warme Lösung Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten einleitet. Man lässt zweckmässig bedeckt etwa 12 Stunden an einem warmen Orte stehen, filtriert und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Um noch etwaige Spuren von Eisen, die in dem Schwefelzink-Niederschlage enthalten sein können, abzuscheiden, wird das Schwefelzink in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Kochen mit etwas chlorsaurem Kalium mit Ammoniak übersättigt. Das Eisen fällt aus, während das Zink in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Man filtriert das Eisenoxydhydrat ab, macht das Filtrat essigsauer und leitet in die

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie Bd. 73, S. 241.

²⁾ Man muss so weit erwärmen, bis alle Salpetersäure fort ist.

warme essigsaure Lösung wieder Schwefelwasserstoff, lässt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht wie oben aus, löst wieder in Salzsäure, oxydiert wie vorhin und fällt aus der salzsauren Lösung in der Siedehitze, nachdem man annähernd mit Natronlauge neutralisiert hat, mit kohlensaurem Natrium das Zink als Zinkkarbonat. Es wird alsdann so lange gekocht, bis alle freie Kohlensäure entwichen ist, da freie Kohlensäure Zinkkarbonat ähnlich wie Calciumkarbonat in Lösung hält. Sodann filtriert man ab, wäscht mit heissem destilliertem Wasser gut aus, trocknet, glüht im Platintiegel und wägt das Zink als Zinkoxyd (ZnO).

Im Filtrat von Schwefelzink kann Kalk und Magnesia nach den bekannten Methoden S. 29 bestimmt werden.

IV. Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Bodens.

1. Bestimmung des specifischen Gewichtes des Bodens.

Das specifische Gewicht des Bodens findet man in bekannter Weise, indem man das Gewicht einer bestimmten Menge Boden dividiert durch den Gewichtsverlust, welchen dieselbe bei dem Wägen in reinem Wasser erleidet, oder indem man das Gewicht des Bodens dividiert durch das Gewicht des Wassers, welches durch die betreffende Menge des ersteren aus einem Gefäss verdrängt wird. Es kommt also nur darauf an, dieses Wasser dem Gewicht oder dem Volumen nach genau zu ermitteln.

a) Das gewöhnliche Verfahren besteht darin, dass man ein Pyknometer (vergl. unter "Milch"), mit destilliertem Wasser von 15° anfüllt und das Gewicht des letzteren genau bestimmt. Es wird dann eine kleine Portion Erde (10—15 g), deren Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen bei 100° bestimmt worden ist, mit wenig Wasser ausgekocht, das Ganze ins Fläschchen gespült, das letztere nach dem Erkalten mit Wasser von derselben Temperatur wie oben wieder ganz angefüllt und gewogen.

Addiert man das Gewicht des angewendeten Bodens minus dem Gewicht der entsprechenden Menge Wasser, die bei 100° ausgetrieben wurde, zu dem Gewichte des mit Wasser gefüllten Kölbchens hinzu und zieht hiervon das Gewicht des mit Wasser und Boden gefüllten Kölbchens ab, so drückt die Differenz das Gewicht eines Volumens Wasser aus, welches demjenigen der angewendeten Bodenmenge gleich ist.

b) Das von einer gewogenen Menge Boden verdrängte Wasser lässt sich auch dem Volumen nach ermitteln. Wo es nicht auf grosse Genauigkeit ankommt, bringt man einfach 200 g Erde in einen 300 oder 500 ccm-Kolben, füllt den letzteren mittelst eines 100 ccm-Kolbens mit Wasser bis zur Marke an und misst den im 100 ccm-Kolben bleibenden Rest im graduierten Cylinder (Knop).¹) Auch kann man in der Weise verfahren, dass man eine abgewogene Menge der Erde (etwa 30 g) in einer genau graduierten Glasröhre mit 50 ccm Wasser stark schüttelt, um die Luft auszutreiben, und dann abliest, um wie viel das ursprüngliche Volumen der Flüssigkeit durch die Gegenwart der Erde vermehrt worden ist. (Vergl. Schumann's Pyknometer unter "Cement".)

Der Humus bildet stets den specifisch leichtesten, der etwas grobkörnige Quarzsand gewöhnlich den schwersten Bestandteil des Bodens. Dagegen ist der überaus feinkörnige, mehlartige und gleichsam thonige Sand, wie er in manchen

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 8, S. 40.

Verwitterungsböden vorkommt, oft specifisch leichter als der reine Thon; ein zäher, humusarmer Thonboden kann daher nicht selten ein höheres specifisches Gewicht zeigen, als ein lehmiger Sandboden, wie E. Wolff z. B. bezüglich der folgenden 6 Bodenarten nachgewiesen hat. Die Zahlen beziehen sich überall auf den bei 125° getrockneten Boden.

		Canali		G	ehalt an	a:	
		Specif. Gewicht	Reinem	Reinem	Reinem	Kohlens.	Eisen-
		Gewicht	Humus	Thon	Sand	Calcium	oxyd
			º/o	٧/ ٥	%	⁰ /o	°/o
1.	Boden	2,5445	6,87	18,17	48,38	16,79	3,85
2.	77	2,6315	0,88	15,74	77,32	0,18	2,91
3.	**	2,6508	2,19	29,76	53,04	2,28	6,27
4.	n	2,6400	1,40	15,96	75,94	0,52	3,29
5.	77	2,7325	0,66	42,56	30,19	12,81	7,31
6.		2,6603	0,92	25,93	62,15	0.84	5,58

Die prozentigen Mengenverhältnisse sind auf chemischem Wege ermittelt, der Humus aus dem direkt bestimmten organisch gebundenen Kohlenstoff berechnet, der Thon ist reines Aluminiumsilikat und der Sand die in Salzsäure oder Schwefelsäure unlösliche Masse des Bodens. Im allgemeinen also kann man aus dem specifischen Gewicht keinen sichern Schluss auf die chemische oder mechanische Beschaffenheit des Bodens ziehen.

2. Bestimmung des absoluten oder Volumengewichtes des Bodens.

Das absolute Gewicht des Bodens findet man, wenn man den letzteren im lufttrocknen, möglichst feinpulverigen Zustande in ein passendes Gläschen von bekanntem Inhalt unter gelindem Rütteln und Aufstossen portionsweise und gleichmässig fest einfüllt, bis nach längerem Aufstossen keine Volumabnahme mehr statt hat, und sodann die eingefüllte Erde dem Gewichte nach ermittelt. Das absolute Gewicht wird auf ein bestimmtes Volumen (1 cbm, 1 l etc.) berechnet.

Von einer besonderen Probe wird zu gleicher Zeit das bei 100° entweichende hygroskopische Wasser bestimmt und das durch Wägung ermittelte Volumengewicht stets auf bei 100° getrocknete Substanz bezogen.

Heinrich¹) verfährt in folgender Weise:

Eine 100 g Trockensubstanz entsprechende Bodenmenge (Feinerde) wird in eine bürettenartig graduierte Röhre eingefüllt und durch Aufgiessen von Wasser eingeschwemmt. Nachdem das überschüssige Wasser abgetropft ist, wird das Volumen abgelesen.

Zur Volumen-Bestimmung lässt sich eine einfache Bürette benutzen, in welcher man den unteren nicht graduierten Teil mit weissem Sand anfüllt. Der darauf zu schüttende und einzuschwemmende Boden markiert sich dann mit scharfer Grenze.

Es wird hieraus berechnet das Gewicht der in 1 l enthaltenen Trockensubstanz und das Gewicht des in 1 l enthaltenen, vollständig mit Wasser gesättigten Bodens (durch Messung des aufgegossenen und abgetropften Wassers).

Für die Humusböden (Torf- und Moorböden) ist das von der Moor-Versuchs-Station Bremen angewendete Verfahren zweckmässig beizubehalten.

Es sei bemerkt, dass die gewöhnlichen Ackerböden, nachdem man sie in der Glasröhre fest eingeschüttelt hat, durch das Einschwemmen ihr Volumen — trotz der Wasseraufnahme — noch weiter vermindern. Humose Böden erhöhen ihr Volumen bei dem Einschwemmen.

Br. Tacke²) hat für die Ermittelung des Volumens grösserer Proben, besonders von Bodenproben, ein Volumenometer konstruiert, worauf hier nur verwiesen werden kann.

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1893, Bd. 43, S. 341.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 39.

3. Bestimmung des scheinbaren specifischen Gewichtes des Bodens.

Dieses erhält man, wenn man das Volumgewicht durch das Gewicht des gleichen Volumens Wasser dividiert.

Für oben genannte 6 Bodenarten wurde dieses sogenannte scheinbare specifische Gewicht gefunden:

Bei der Berechnung des scheinbaren specifischen Gewichtes des bei 1250 getrockneten Bodens ist angenommen worden, dass die Feuchtigkeit in dem lufttrocknen Boden denselben Raum einnimmt, wie das Wasser, wenn es im freien flüssigen Zustande zugegen gewesen wäre. Das Volumen dieses Wassers wurde daher vor der Feststellung des betreffenden Verhältnisses von dem Inhalt des Gefässes abgezogen. Man sieht aus den aufgeführten Zahlen, dass nächst dem humusreichen Boden (1) die feinkörnig sandigen Bodenarten (2 und 4) als die absolut leichteren, die thonigeren Böden (3, 6 und namentlich 5) als die absolut schwereren sich ergeben haben.

4. Bestimmung der Porosität des Bodens.

Die Porosität der Erde oder das Volumen der festen Erdteilchen, sowie andererseits der mit Luft oder Feuchtigkeit angefüllten Poren wird gefunden, indem man das scheinbare durch das wirkliche specifische Gewicht des Bodens dividiert.

·a) Hat man das scheinbare specifische Gewicht bezüglich des feinpulverigen, völlig lufttrocknen Bodens bestimmt und daraus für den bei 100 oder 125° getrockneten Boden berechnet, so findet man z. B. für No. 1 nach der Gleichung 2.5445: 1,099 = 100: x (= 43,2) etc.

Für die obigen 6 Bodenarten:

b) Die Porosität des Bodens in seiner natürlichen Lage auf dem Felde etc. — wenn man also ein bestimmtes, auf 1 cbm zu berechnendes Volumen des Bodens mit einem Erdbohrer oder hierzu passend konstruiertem Stecheisen aushebt, das Gewicht der ganzen Bodenmasse und in einem Teil derselben die Trockensubstanz ermittelt — wird wiederum in anderen und zwar, je nach der mechanischen Bearbeitung des Bodens, nach der Düngungsweise etc., verschiedenen Zahlen gefunden werden.

Es kann auch von Interesse sein, das Volumen zu bestimmen, welches der Boden in einem mit Wasser völlig aufgeschlämmten Zustande einnimmt. Man benutzt dazu den Boden, dessen Volumen im lufttrockenen feinpulverigen Zustande ermittelt worden ist, jedoch nur 25 oder 30 g, schüttelt dieselben in einem graduierten Glasrohr anhaltend mit Wasser, welches 1% Chlorammonium aufgelöst enthält, und lässt dann ruhig absetzen. Nach Verlauf von 24 Stunden nimmt, nach E. Wolffs Beobachtungen, das Volumen des abgesetzten Bodens durch längeres Hinstehen nicht mehr ab; der Boden ist alsdann von der darüber stehenden völlig klaren Flüssigkeit scharf getrennt. Das Volumen des Bodens in diesem mit Wasser aufgeschlämmten Zustande vergleicht man mit demjenigen Volumen, welches dieselbe Menge Boden als feinpulverige lufttrockene Masse einnimmt, indem man das letztere Volumen als Einheit der Rechnung zu Grunde legt.

Auf diese Weise ergab sich für die obigen 6 Bodenarten das folgende Verhältnis:

Es ist zu bemerken, dass der Boden No. 2 als feinpulverige lufttrockene Masse ein etwas grösseres Volumen einnahm, als wenn dieselbe mit Wasser aufgeschlämmt worden war und aus der Flüssigkeit sich wiederum abgesetzt hatte. Im übrigen nimmt mit dem grösseren Humus- und namentlich Thongehalte das Volumen des Bodens im aufgeschlämmten Zustande deutlich zu; indes gestatten die betreffenden Verhältniszahlen auch allerlei interessante Schlussfolgerungen bezüglich des mechanischen oder physikalischen Zustandes der im Boden vorhandenen Humus- und Thonsubstanz.

Durch einfache Rechnung lässt sich auch die Menge des Wassers ermitteln, welche in dem aufgeschlämmten und aus dem Wasser wieder abgesetzten Boden enthalten ist, und damit die relativ höchste (vergl. 7 α , S. 52) Wasserkapacität des Bodens feststellen. Wenn man diese Wassermenge auf den bei 125° getrockneten Boden bezieht und in Prozenten des letzteren ausdrückt, so ergeben sich z. B. für obige Bodenarten folgende Zahlen:

Bestimmung der Absorptionsgrösse des Bodens gegen ¹/₁₀ bezw. ¹/₁₀₀ Normal-Lösungen der wichtigeren Pfianzennährstoffe.

Es werden zu diesen Absorptionsversuchen zweckmässig Lösungen von Chlorammonium, Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat und Monocalciumphosphat (saures phosphorsaures Calcium) verwendet, indem man $^{1}/_{10}$ bezw. $^{1}/_{100}$ des Molekulargewichtes in Grammen ausgedrückt (also bei $^{1}/_{10}$ Molekulargewicht 5,35 g NH₄Cl, 10,11 g KNO₃, 16,40 g Ca (NO₃)₂, 24,60 g MgSO₄ + 7H₂O, 24,2 g CaH₄ (PO₄)₂. H₂O in 1 l Wasser von 16 löst.

Chlorammonium, Kaliumnitrat und Magnesiumsulfat lassen sich leicht als chemisch reine wasserfreie Salze abwägen.

Calciumnitrat ist sehr zerfliesslich, kann daher nicht als solches genau gewogen werden. In diesem Falle stellt man sich eine konzentriertere Lösung her und bestimmt in etwa 20 oder 25 ccm den Kalk- oder Salpetersäuregehalt, indem man aus zwei gut übereinstimmenden Bestimmungen das Mittel nimmt, die für 1 l $^{1}/_{10}$ bezw. $^{1}/_{100}$ Normal-Lösung nötige Menge berechnet und diese zu 1 l verdünnt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäureabsorption soll nach Feskas¹) Vorschlage Monocalciumphosphat verwendet werden.

Dieses Salz wird in folgender Weise dargestellt: Eine Lösung von phosphorsaurem Natrium wird mit Eisessig versetzt, darauf mit einer Chlorcalciumlösung ausgefällt und der Niederschlag so lange durch Dekantieren mit Wasser ausgewaschen, bis sich keine Chlorreaktion mehr zeigt. Der frische Niederschlag wird in kalte offizinelle Phosphorsäure bis zu deren Sättigung gelöst. Nach dem Filtrieren krystallisiert das Monocalciumphosphat, nachdem die Lösung im geheizten Zimmer in Krystallisierschalen 2—3 Wochen gestanden hat, aus. Die Mutterlauge wird zunächst durch Pressen zwischen Fliesspapier entfernt, das Salz über Schwefelsäure getrocknet und die letzten Reste anhaftender Phosphorsäure durch Auswaschen mit wasserfreiem Äther auf dem Scheidetrichter entfernt.

Da dieses Salz nur in sehr verdünnter Lösung ohne Zersetzung löslich ist, so führt man die Absorptionsversuche mit einer $^1/_{100}$ Normal-Lösung (2,43 g CaH₄(PO₄)₂. H₂O entsprechend 1,42 g P₂O₅) aus.

In 25 ccm dieser Lösung wird nach der Molybdänmethode (siehe Düngemittel) die Phosphorsäure bestimmt.

Die Absorptionsversuche werden mit lufttrocknem Bodenmaterial angestellt, welches durch ein Rundlochsieb von 0,5 mm Lochweite geschlagen wird.

¹⁾ M. Fesca, Beiträge zur agronomischen Bodenuntersuchung 1882, S. 31.

Bei der Bestimmung werden 50 g des durchgesiebten Bodens mit 200 ccm der 1/10 bezw. 1/100 Normallösung 48 Stunden im dicht verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann wird möglichst schnell durch ein lufttrocknes Faltenfilter in ein trocknes Becherglas abfiltriert, während des Filtrierens Trichter und Glas bedeckt gehalten und im Filtrat derjenige Bestandteil bestimmt, dessen absorbierte Menge man erfahren will.

Nach Fescas¹) Vorschlage soll als Absorptionskoefficient bezeichnet werden: die Menge des absorbierten Bestandteiles in Milligramm ausgedrückt, bezogen auf die Einheit 100 g Boden.

Manchmal ist es von Interesse, die Absorptionsverhältnisse bezüglich einer vollständigen Nährstofflösung zu ermitteln; als solche kann man eine Flüssigkeit ansehen, welche gleichzeitig Kaliumnitrat, Calciumnitrat, schwefelsaures Magnesium und saures phosphorsaures Kalium (KH₂PO₄) und zwar von jedem Salze die einer ½ Normallösung desselben entsprechende Menge enthält. Man schüttelt 500 ccm dieser Salzlösungen im Verlaufe von 24 Stunden oftmals mit 125 g des betreffenden Bodens, filtriert sodann 300 oder 400 ccm der Flüssig-

Zu dem Absorptionsverhalten des Bodens ist im allgemeinen noch zu bemerken, dass nach den Beobachtungen von Biedermann bie der Absorption des Kalis durch Erhöhung der Temperatur bis zur Kochhitze sich nicht wesentlich verändert, dagegen diejenige der Phosphorsäure schon durch Erhöhung der Temperatur um wenige Grade (z. B. von 15° auf 25°) um das Doppelte und Dreifache und durch Erhitzen bis zum Kochen noch weiter gesteigert wird. Um daher bezüglich der Phosphorsäure vergleichbare Resultate zu gewinnen, muss stets eine ganz bestimmte Temperatur innegehalten werden, als welche eine mittlere — 17° sich eignet.

keit ab und bestimmt darin die Mengen der sämtlichen Bestandteile.

Nach W. Pillitz³) giebt es für die Absorption von Kali, Ammoniak und Phosphorsäure einen Aussättigungspunkt, über welchen hinaus eine weitere Aufnahme nicht mehr stattfindet; zur Aussättigung ist eine gewisse minimale Konzentration der Flüssigkeit erforderlich; Kali und Ammoniak werden in äquivalenten Mengen absorbiert; Beziehungen zwischen der Absorptionsgröss

Fig. 9. Absorptionsapparat von Zalomanoff.

Mengen absorbiert; Beziehungen zwischen der Absorptionsgrösse der Basen und der Phosphorsäure lassen sich nicht erkennen.

W. Pillitz wie N. Zalomanoff⁴) verwerfen die alte Methode (nämlich Schütteln des Bodens mit der Lösung in einem Kolben) und empfehlen die Filtrier-Methode, einerseits weil sie mehr den natürlichen Verhältnissen entspricht, andererseits übereinstimmendere Resultate liefern soll. Zalomanoff bediente sich zu den Absorptionsversuchen des vorstehenden Apparates.

Zwei Cylinder sind vertikal aufeinander gestellt; der untere ist in com eingeteilt, der obere an beiden Enden mit durchbohrten Kautschukpfropfen a und b verschlossen, durch deren Öffnungen Glasröhrchen e und d gesteckt sind. Innerhalb des Cylinders A wird die Öffnung des Röhrchens d mit einem rund geschnittenen Stück schwedischen Filtrier-

Beiträge zur agronomischen Bodenuntersuchung und Kartierung, Berlin 1882.

³⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 11, S. 1 und 81.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 14, S. 55 und 282.

⁴⁾ Jul. Kühn, Berichte des landw. Instituts Halle a. d. S. 1880, S. 40.

papiers verdeckt. Der untere Teil des Röhrchens d ist mittelst eines Kautschukschlauches, welcher einen Quotschhahn C trägt, mit einem anderen Röhrchen e verbunden, welches durch den Pfropfen f geht — statt dessen kann man sich auch eines einzigen, mit Glashahn versehenen Glasrohres bedienen.

Bei Ausführung der Versuche wird in den oberen Cylinder die abgewogene Menge des zu untersuchenden und wie oben vorbereiteten Bodens geschüttet, darauf die abgemessene Menge

der anzuwendenden Salzlösung hinzugegeben und der Cylinder geschlossen. Man öffnet den Hahn C, lässt ein bestimmtes Volumen Lösung — aber nicht alles — tropfenweise durch den Boden filtrieren und schliesst ihn. Man rührt die durchfiltrierte, im unteren Cylinder und auch die im oberen Cylinder übriggebliebene Flüssigkeit um, bestimmt in beiden Flüssigkeiten die Menge vorhandener Bestandteile und erhält aus der Differenz die absorbierte Menge. M. Fesca glaubt jedoch (l. c.) dieser Methode der Bestimmung der Absorptionsgrösse keine besonderen Vorzüge vor dem alten Verfahren, dem Schütteln in einem Kolben, zuschreiben zu können.

Hiesige Versuche haben annähernd übereinstimmende Resultate nach dieser und der älteren Methode des Schüttelus ergeben.

M. Müller¹) empfiehlt, besonders für Vorlesungen, um die Absorptionsfähigkeit des Bodens zu zeigen, die Lösungen der Salze von unten nach oben durch den Boden steigen zu lassen.

Ein ungefähr 0,75 m langes und 4-5 cm weites starkwandiges Glasrohr A ist oben und unten durch Gummikorke mit einfacher Durchbohrung verschlossen, in welche rechtwinklig gebogene Glaeröhren eingeführt werden. Das Rohr A ist zur Aufnahme des für den Versuch geeigneten Bodens bestimmt. Ehe dieselbe eingefüllt wird, giebt man erst unten eine Lage Glasscherben, Glasperlen oder kleiner Glaskugeln und darüber eine etwa 1 cm bobe Schicht grober Glaswolle, um zu verhüten, dass das untere rechtwinklig gebogene Glasröhrchen verstopft wird. Sodann wird die Erde eingeschüttet und zweckmässig oben ebenfalls mit Glaswolle bedeckt. Rohr A steht durch einen Gummischlauch mit der entsprechend höher stehenden Druckflasche B von 2 l Inhalt in Verbindung. Dieselbe wird mit einer dünnen Lösung

Fig. 10. Absorptionsapparat von M. Müller.

desjenigen Stoffes gefüllt, dessen Absorption durch die Erde man demonstrieren will. In den Gummischlauch ist kurz vor dem unteren rechtwinklig gebogenen Röhrehen, bei c, ein gläsernes T-stück eingeschaltet, dessen einer Schenkel mit einem kurzen Ende Gummischlauch, welcher durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann, versehen ist. Bei c ist ein Schraubenquetschhahn angebracht, der den Zufluss der Lösung von B nach A reguliert bezw. ganz abschliesst. Öffnet man den Schraubenquetschhahn, nachdem die Druckflasche B mit Flüssigkeit gefüllt ist, so tritt die letztere nach A ein, und hat man

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 501.

es durch Stellen der Schraube ganz in der Gewalt, die Lösung langsam oder schnell in dem Boden emporsteigen zu lassen. Schliesslich fliesst die Flüssigkeit durch f in ein darunter gestelltes Glas b ab. Durch Öffnen des Quetschhahnes bei e auf dem kurzen Schlauch kann man eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit nehmen und diese dann mit den Anteilen vergleichen, welche bei b abtröpfeln, also innig mit dem Boden in Berührung gekommen sind. Will man zeigen, dass z. B. Kaliumkarbonat von dem Boden absorbiert wird, so füllt man die beiden Kugeln der rechtwinklig gebogenen Röhrchen mit rotem Lackmuspapier; dasselbe wird in der unteren Kugel sofort gebläut werden, während es oben seine rote Farbe behält, da die Flüssigkeit durch die Berührung mit dem Boden die alkalische Reaktion verliert. Für Vorlesungsversuche eignet sich am besten humusarmer, etwas lehmiger Sandboden, der an der Luft vorgetrocknet und wie sonst gesiebt wird. Die anzuwendenden Lösungen sollen sehr verdünnt sein, z. B. pro 1 l: 1,5 g Kaliumkarbonat, 1,5 g krystallisiertes Natriumphosphat etc. enthalten.

6. Bestimmung des Absorptions-Koefficienten nach Knop.

(Verhalten des Bodens gegen eine Lösung von Chlorammonium.)

Um für die Zwecke der Boden-Bonitierung den "Absorptions-Koefficienten" möglichst rasch zu bestimmen, verfährt man nach Knop 1) in folgender Weise: Man mischt, je nachdem man den Versuch mit 50 oder 100 g Feinerde²) anstellt. mit 5 oder 10 g Kreidepulver und dem doppelten Gewicht (100 oder 200 ccm) einer Ammonsalzlösung von bekanntem Ammongehalt. Als Ammonsalz wählt man das Chlorammonium und bereitet davon eine Lösung genau von der Konzentration, dass das Ammoniak bei seiner Zersetzung für jedes ccm Flüssigkeit gerade 1 ccm Stickgas liefert, d. h. man löst in je 208 ccm Wasser 1 g Chlorammonium auf (= 0,2616 g Stickstoff, welche bei 00 und 760 mm Luftdruck 208 ccm einnehmen). Man lässt unter öfterem Umschütteln die Erden 48 Stunden mit dieser Lösung in Berührung. Darauf lässt man den Boden sich absetzen und giesst die überstehende klare Flüssigkeit durch ein trocknes Filter. Aus dem Filtrat entnimmt man schnell mit der Pivette 20 oder 40 ccm und dampft sie in einem kleinen Porzellanschälchen unter Zusatz von einem Tropfen reiner Salzsäure bis fast zur Trockne auf dem Wasserbade ein. Das im Porzellanschälchen zurückgebliebene Chlorammonium spült man mit 10 ccm Wasser in die eine Abteilung der Entwicklungsflasche des Knop-Wagner'schen Azotometers. zersetzt dasselbe mit 50 ccm Bromlauge, bestimmt den Stickstoff volumetrisch (siehe unter Düngemittel, Stickstoffbestimmung S. 136) und berechnet danach den Verlust an Stickstoff, den die ganze Menge (200 ccm) Flüssigkeit bei Berührung mit 100 g Feinerde erlitten hat. Diese Zahl, die Menge Stickstoff in Kubikcentimeter angegeben, nennt man ohne weiteres die Absorptionsgrösse oder Absorption, während, wie bereits erwähnt, Fesca vorschlägt, als Absorptions-Koefficienten die Menge des absorbierten Stickstoffs in Milligramm, bezogen auf 100 g Boden, auszudrücken.

7. Bestimmung der wasserfassenden Kraft oder der Wasser-Kapacität des Bodens.

Für die Zwecke der Bestimmung der Wasserkapacität (wasserfassenden oder wasserhaltenden Kraft) des Bodens, d. h. der Fähigkeit desselben, eine gewisse Menge von flüssigem Wasser in seine Poren aufzunehmen, seien folgende Methoden erwähnt:

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 17, S. 85; auch in Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 13, S. 101.

²) Unter Feinerde versteht Knop denjenigen Teil des Bodens, welcher durch ein Drahtnetz mit 400 Öffnungen pro 1 qcm hindurchfällt; dasselbe würde einem Rundlochsiebe von 0,5 mm Lochweite entsprechen. — Falls der Boden sehr bindig ist, so kocht man ihn (nach Wahnschaffe, Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung 1887, S. 134) mit Wasser auf und giebt ihn mit Hilfe eines steifen Pinsels durch das Sieb.

a) Wenn man, wie es bisher gewöhnlich geschah, diese Eigenschaft des Bodens durch Sättigung einer gewissen Menge desselben in einem Trichter mit Wasser, Abtropfenlassen etc. bestimmt, so erhält man sehr unzuverlässige und ganz verschiedene, bei einem und demselben, namentlich thonigen Boden nicht selten von 30 bis 90 Prozent wechselnde Resultate, je nachdem zu diesem Versuche eine grössere oder geringere Menge des Bodens genommen wird und der letztere in einem mehr oder weniger aufgelockerten oder gar mit Wasser völlig aufgeschlämmten Zustande sich befindet. Um auf diese Weise einigermassen vergleichbare, obgleich auf die natürlichen Verhältnisse durchaus nicht zu beziehende Resultate zu erhalten, muss man stets eine gleiche Menge, etwa 100 g des Bodens abwägen, die Substanz in einer Schale mit überschüssigem Wasser anrühren und sodann das Ganze auf einen vorher gewogenen Trichter bringen, dessen Spitze mit einem kleinen Filter verschlossen ist. Der Trichter wird mit einer Glasplatte bedeckt, und wenn kein Abtropfen mehr stattfindet, das Gewicht des von dem Boden aufgenommenen Wassers durch Wägung des ganzen Apparates ermittelt. Die Menge des vom Boden zurückgehaltenen Wassers hat man, wie es bei allen Eigenschaften des Bodens geschieht, die auf das Verhalten desselben zum Wasser sich beziehen, teils auf den völlig lufttrocknen, teils auf den wasserfreien oder vielmehr auf den bei 100° getrockneten Zustand des Bodens zu berechnen.

Nach dem obigen Verfahren findet man die Wasserkapacität des Bodens, weil der letztere in dem Zustande der relativ höchsten Auflockerung vorhanden ist, stets verhältnismässig sehr hoch, und zwar bei thonigen Bodenarten absolut und relativ weit höher, als bei mehr sandigen Böden. Man kann die so bestimmte Wassermenge als grösste oder volle Wasserkapacität bezeichnen. Ein grosser Übelstand hierbei ist, dass der Boden, wenn er in den Trichter gleichsam hineingeschlämmt worden ist, das überschüssige Wasser oft fast gar nicht abtropfen lässt, so dass man genötigt ist, dasselbe nach einiger Zeit von der Oberfläche des Bodens mittelst einer Pipette zu entfernen. Ausserdem hört das Abtropfen des Wassers bei einem thonigen Boden schon vollständig auf, wenn derselbe noch in einem breiigen, sogar halbflüssigen Zustande sich befindet. Noch weniger vergleichbare Resultate erhält man, wenn man den Boden trocken und in Pulverform einfach in den Trichter einschüttet und sodann mit Wasser übersättigt, weil man alsdann durchaus kein sicheres Mass dafür hat, dass der Boden stets im Zustande relativ gleicher Auflockerung dem Versuche unterworfen wird. Es muss der Boden hinsichtlich seiner Wasserkapacität notwendig unter Verhältnissen geprüft werden, welche seinem natürlichen Zustande auf dem Felde, besonders in den tieferen Schichten der Ackerkrume, möglichst ähnlich sind und auch bei der Untersuchung verschiedener Bodenarten leicht in der nötigen Übereinstimmung hergestellt werden können. Es wird dann zweckmässig folgendes Verfahren angewendet:

β) Ein cylindrisches Röhrchen 1) von Zinkblech, das genau 16 cm hoch ist und einen lichten Durchmesser von 4 cm besitzt (Rauminhalt 201,06 ccm), ist am Boden mit einem feinen Nickel-Drahtnetz versehen. Unten ist ein Stück Zinkrohr darüber gelütet, welches an der Seite durchlöchert ist. Vor dem Gebrauch legt man feine angefeuchtete Leinwand auf den Drahtnetzboden des Cylinders, überbindet denselben unten mit einem Stück Kautschuk und füllt zunächst den unteren Teil des Cylinders bis zum Siebboden mit Wasser. Darauf giesst man 200 ccm Wasser von 16° in den Cylinder hinein und bringt genau über dem Wasserspiegel eine Marke an. Der über der Marke stehende Blechrand wird abgefeilt, so dass der Cylinder mit Leinwandlappen genau 200 ccm Rauminhalt besitzt und zu gleicher

¹) Früher wurden von E. Wolff viereckige Kästchen vorgeschlagen; die Cylinder-Röhren (nach Wahnschaffe) scheinen jedoch zweckmässiger zu sein.

Zeit zur Bestimmung des Volumengewichtes des Bodens benutzt werden kann. Dieses Gefäss wird bei dem eigentlichen Versuch, nachdem zuvor das feuchte Leinwandläppchen hineingelegt worden ist, gewogen und darauf mit dem Boden gefüllt. Derselbe (die Feinerde desselben, s. oben S. 6 u. f.) muss vollständig lufttrocken sein (bei einem grösseren Wassergehalt erhält man ganz andere, zu hohe Resultate, weil dann die Teilchen des Bodens sich nicht so dicht nebeneinander legen, die Zwischenräume oder Poren also mehr Wasser aufzunehmen vermögen); er wird in einer Reibschale vorher unter gelindem Druck so fein und gleichförmig zerrieben, als möglich ist, ohne die etwa vorhandenen kleinen Steinchen zu zerstossen. wird sodann in kleinen Portionen in den Zinkcylinder geschüttet und jedesmal durch gelindes Aufklopfen des Cylinderchens auf eine weiche Unterlage ein dichtes und gleichförmiges Zusammensetzen der Bodenteilchen bewirkt, bis zuletzt der ganze Cylinder mit Erde angefüllt ist. Man stellt nun den mit Boden gefüllten Cylinder, nachdem er gewogen worden ist, so tief in einer Glaswanne in Wasser, dass der Siebboden 5-10 mm in dasselbe hineinreicht, stellt eine Glasglocke darüber, um die Luft abzuhalten, und lässt die Erde von unten her sich mit Wasser vollsaugen. Die Feuchtigkeit erscheint je nach der Beschaffenheit des Bodens in

Fig. 11. Zinkcylinder zur Bestimmung der Wasserkapacität.

kürzerer oder längerer Zeit an der Oberfische desselben; man lässt den Apparat im Wasser stehen, bis nach wiederholtem Wägen nur noch höchst unbedeutende Gewichtsveränderungen zu bemerken sind. Die gesamte Gewichtszunahme ergiebt die Menge des absorbierten Wassers.

Fast ganz dieselben Resultate, wie bei dem Vollsaugen des lufttrockenen, feinpulverigen Bodens von unten her erhält man, wenn man eine gleich dicke Schicht der Erde (16—17 cm) in ein ähnliches, mit Trichterrohr versehenes Zinkcylinderchen unter ganz gleichen Verhältnissen einfüllt, sodann von oben mit Wasser vorsichtig übersättigt und den Überschuss des Wassers durch das Trichterrohr abtropfen lässt. Hierbei muss, wie bei allen Versuchen über die Wasserkapacität, die Temperatur beobachtet werden, weil mit der Erhöhung der letzteren die erstere mehr oder weniger sich vermindert. 1)

Bei der Bestimmung der Wasserkapacität ist es besonders wichtig, diese Eigenschaft des Bodens auf den lufttrocknen Zustand desselben zu berechnen, weil die prozentigen Verhältnisse der Wasseraufnahme nur in diesem Falle eine deutliche Übersicht gewähren, dagegen bei der bezüglichen Vergleichung sehr verschiedener Bodenarten sich oft fast vollständig ausgleichen oder sogar umkehren, wenn man das Gewicht des bei 100 getrockneten Bodens der Rechnung zu Grunde legt. Es ist nämlich die Wasserkapacität, auf den lufttrocknen Zustand des Bodens bezogen, unter den oben angedeuteten Verhaltnissen für thonige, humusarme Bodenarten eine entschieden geringere als für ebenfalls humusarme, lehmige und sandige Bodenarten, während bei grösserem Humusgehalt üherall die Porosität des Bodens und damit zugleich die Menge des absorbierten Wassers deutlich zunimmt. Ein sehr thoniger Boden vermochte z. B. 27,3 Prozent, drei ziemlich thonige

¹⁾ Haberlandt in "Landw. Versuchs-Stationen" Bd. 8, S. 458.

Bodenarten 30,5, 30,6 und 31,4, zwei sandig-lehmige Bodenarten von sehr feinem Korn 33,0 und 36,4 und ein schwarzer, humusreicher, sandiger Lehmboden 41,2 Prozent Wasser über den lufttrocknen Zustand hinaus aufzunehmen; dagegen gestalteten sich diese Zahlen, wenn man überall das Gewicht des ganz wasserfreien Bodens der Rechnung zu Grunde legte, in derselben Reihenfolge: 36,7, 37,4—36,1—37,3, 36,0—39,0, 48,4, Zahlenverhältnisse, welche die charakteristischen Eigentümlichkeiten der verschiedenen Bodenarten grossenteils gar nicht deutlich hervortreten lassen. Richtiger aber ist es, wenn man die Wasserkapacität überhaupt gar nicht auf das Gewicht des Bodens, sondern stets auf das Volumen desselben berechnet.

γ) In Wirklichkeit, d. h. bei ganz natürlicher Lage des Bodens, ist die Wasserkapacität des letzteren meistens eine noch geringere, als nach der soeben angedeuteten Bestimmungsmethode gefunden wird; denn man hat es dann mit noch weit tieferen Säulen der porösen Medien zu thun, und es ist leicht verständlich, dass unter solchen Umständen nur die feinen Kapillarräume mit Wasser gefüllt bleiben, während die grösseren Zwischenräume nur vorübergehend das Wasser aufnehmen, bei dem Versinken des letzteren aber die Luft wieder eindringen lassen — einerlei, ob das Wasser von der Oberfläche aus eindringt oder aus der Tiefe aufsteigt, sobald nur in beiden Fällen nach kürzerer oder längerer Zeit die Bewegung des Wassers im Boden aufgehört hat und also hinsichtlich des Feuchtigkeitsgehalts ein Gleichgewicht zwischen den oberen und tieferen Schichten eingetreten ist.

Nach fast 14 tägigem, meist sehr starkem und anhaltendem Regen, also im vollständig durchnässten Zustande fand E. Wolff in Proben, welche in einer Tiefe von 2 bis zu 30 cm aufgenommen und direkt vom Felde auf ihren Wassergehalt geprüft wurden, bei den oben erwähnten ziemlich thonigen Bodenarten durchschnittlich nur 21,8 Prozent, in den feinsandigen Bodenarten 24,4 Prozent, gegenüber von beziehungsweise 30,8 und 34,7 Prozent (nach Methode β bestimmt), überall auf den lufttrocknen Zustand des Bodens berechnet.

Um den natürlichen Verhältnissen möglichst nahe entsprechende Resultate zu erzielen, verfährt man nach A. Mayer¹) auf folgende Weise: Eine Glasröhre von 1,5-2 cm Weite wird unten mit Leinwand zugebunden und mit dem lufttrocknen Bodenpulver unter mässigem Aufstossen auf eine weiche Unterlage 1 m hoch angefüllt. Die Glasröhre besteht aus 2 Stücken, welche mit einem kurzen Kautschukrohr aneinander befestigt sind. Das untere Stück ist nahezu 0,75 m lang, so dass noch 0,25 m des oberen Stückes mit dem Boden angefüllt werden. So vorbereitet wird rasch so viel Wasser oben aufgegossen, dass vorübergehend die volle oder Gesamt-Wasserkapacität des ganzen Bodens in Anspruch genommen wird. Dabei findet während des Abwärtssinkens des Wassers eine Anfeuchtung der Hohlräume vor der Anfüllung derselben mit Wasser statt. Hierauf wartet man, bis das überschüssige Wasser vollständig abgeflossen ist, öffnet dann sogleich den Kautschukverband, nimmt an dieser Stelle eine genügende Menge des feuchten Bodens heraus, wagt und bestimmt den Gewichtsverlust durch Trocknen bei 100 °. Die so dem Gewichte nach sich ergebende Wasserkapacität wird mit Hilfe des "scheinbaren specifischen Gewichtes" (siehe unter 3 S. 47) des Bodens auf die Volumeinheit umgerechnet.

Die auf solche Weise erhaltene Zahl kann man als die kleinste (nach Mayer auch absolute) Wasserkapacität bezeichnen; sie fällt für die verschiedenen Bodenarten, je nach der Feinheit und Porosität der Gemengteile, sehr verschieden aus; die Differenzen sind, entsprechend den natürlichen Verhältnissen, weit grösser als bezüglich der "vollen" Wasserkapacität, deren Bestimmung von keinem praktischen Werte ist. Bei sehr thonigen Boden-

¹) Landw. Jahrbücher Bd. 3, S. 771 und Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik 1880, Bd. 3, S. 150.

arten ist die angegebene Methode eine unbequeme, weil das Wasser durch eine so tiefe Schicht überaus langsam hindurchfliesst. In solchen Fällen aber kann man auch kürzere Röhren oder die unter β beschriebenen Zinkgefässe anwenden, weil bei sehr thonigen Bodenarten die nach Methode β und γ ermittelten Zahlen ziemlich zusammenfallen, vorausgesetzt, dass überall gleiche Porositätsverhältnisse vorhanden sind. Wollny¹) verwirft jedoch auch in diesem Falle die Methode β , sowie die später von A. Mayer²) abgeänderte Methode, und redet auch hier der von ihm modifizierten A. Mayer'schen Methode das Wort. Nachdem er die von A. Mayer vorgeschlagene Methode nach verschiedenen ~ Richtungen geprüft hat, ³) schlägt er folgendes Verfahren vor zur Bestimmung der kleinsten Wasserkapacität:

Eine 90 cm lange Zinkblechröhre, deren innerer Durchmesser 4 cm misst, trägt an beiden Enden, rechtwinklig zur Achse eine plattenförmige Erweiterung, 1.5 cm breit. Das untere Ende wird mit starker, sehr grobmaschiger Leinwand verbunden und der zu untersuchende Boden schichtenweise eingefüllt und mit einem Stössel festgestampft. Auf das obere Ende werden noch 2 je 10 cm lange, ebenso 4 cm weite Glasröhren gesetzt. Diese sind zu beiden Enden mit aufgekitteten Messingcylindern versehen, die sich auch rechtwinklig zur Achse des Röhrenstückes zu kreisrunden, vollständig eben geschliffenen, 1,5 cm breiten Platten erweitern. Diese Platten werden eingefettet aufeinander gelegt und die aneinander stossenden Platten vermittelst je dreier hölzener Klemmer fest aufeinander gepresst. Das mit der Blechröhre verbundene Glasrohr wird ebenfalls fest mit Boden gefüllt, während dies beim zweiten bloss im unteren Teil geschieht, damit, wenn beim Anseuchten sich der Boden noch setzen sollte, etwas in die erste Röhre nachrutschen kann und diese stets mit Boden vollgefüllt bleibt. Es wird nun der noch freie Teil der oberen Glasröhre mit Wasser gefüllt und dies so oft wiederholt, bis das Wasser unten angelangt ist. Um dies beobachten zu können, befindet sich am untersten Ende der Blechröhre in der Wand derselben ein 2 cm breiter, 10 cm hoher, durch eine Glasplatte verdeckter Schlitz. Um die Verdunstung am unteren Ende der Röhre zu verhüten, wird sie mit dem verbreiterten Rande auf eine Glasplatte gestellt.

Sobald das Wasser am unteren Ende angelangt ist, wird das überschüssige Wasser von der Oberfläche abgehoben und das Glasrohr oben mit einem Korke verschlossen, durch dessen Mitte eine oben in eine Spitze ausgezogene Glasröhre führt, um eine Verdunstung zu vermeiden. Hierauf lässt man noch 36 Stunden stehen. Sodann werden nach Entfernung der Klemmer die einzelnen Röhrenstücke mit einem Platinblech auseinander geschnitten und die beiden Enden der mit der Blechröhre verbundenen Glasröhre mit je einer Glasplatte bedeckt, um jede Verdunstung zu verhindern. Es wird nun gewogen und aus dem Gewicht nach Abzug desjenigen des Röhrenstückes und der Glasplatten ergiebt sich das Gewicht des feuchten Bodens. Letzterer wird sorgfältig in eine grössere Porzellanschale gebracht und bei 1000 getrocknet. Vor dem Wägen lässt man ihn 24 Stunden an der Luft stehen, um ihn lufttrocken zu machen. Aus der Differenz zwischen Gewicht des feuchten und des trockenen Bodens ergiebt sich der Wassergehalt, welcher volumprozentig berechnet wird. Das Volumen des Glasröhrenstückes wird vorher mit destilliertem Wasser bei 17,50 genau ermittelt.

Die nach der zuletzt erwähnten Methode bestimmte kleinste oder absolute Wasserkapacität lässt zugleich erkennen, wie viel nach Volumprozenten noch an Luft in dem mit Wasser gesättigten Boden vorhanden ist; man braucht nur das

¹⁾ Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik 1885, S. 204.

²) " Ebendort 1880, S. 150.

b) _ Ebendort 1885, S. 177 u. ff.

Volumen des aufgenommenen Wassers mit der unter sonst gleichen Verhältnissen ermittelten Gesamt-Porosität des Bodens (s. No. 4, S. 47) zu vergleichen.

Da der Einfluss des Untergrundes, des Grundwassers, der Lagerung des betreffenden Bodens zur Umgebung im Laboratorium nicht geprüft werden kann, so empfiehlt R. Heinrich, die Bestimmung der Wasserkapacität auf freiem Felde vorzunehmen. 1) Jedoch sei auf dieses Verfahren, welches jedenfalls nur selten zur Anwendung kommen dürfte, nur verwiesen.

8. Bestimmung des Wasser-Aufsaugungsvermögens, der Kapillar-Anziehung des Bodens.

Das Aufsaugungsvermögen (Kapillaranziehung) des Bodens für Wasser, wenn das letztere von unten her in den Boden aufsteigen muss, wird in der Weise bestimmt, dass man in Centimeter eingeteilte Glasröhren von 80 cm Höhe und 1½ bis 2 cm Durchmesser am unteren Ende mit feiner Leinwand verschliesst (die mit einem Kautschukring befestigt wird) und unter gelindem Aufklopfen nach und nach' mit dem feinpulverigen Boden anfüllt, dann mit dem unteren Ende 1—2 cm tief in Wasser stellt und ermittelt, wie lange Zeit erforderlich ist, bis die Feuchtigkeit von unten her bis zu einer gewissen Höhe (30—50—70 cm) in die Erde aufsteigt oder auch wie hoch die erstere im Verlaufe einer gewissen Zeit (1—2—4—8—16—24—48 etc. Stunden) sich erhebt.

Dieselben 6 Bodenarten, von denen schon mehrfach die Rede war, verhielten sich hierbei in der Weise, dass die Feuchtigkeit innerhalb der angegebenen Zeit die folgende Höhe erreichte:

			1.	2.	3.	4. •	5.	6.
Nach	24	Stunden	27,3	38,0	16,7	36,3	8,0	28,8 cm.
"	48	**	35,9	50,8	24,5	49,2	11,9	40,5 ,
n	72	19	41,5	59,5	30,0	57,9	15,2	49,1 ,
77	96	71	44,4	66,2	33,5	63,8	17,5	55,2 ,
n	120	77	46,7	70,0	36,3	68,5	19,2	60,5 ,

Man sieht hieraus sehr deutlich, dass ein grösserer Thongehalt und teilweise auch der Humus das Aufsteigen der Feuchtigkeit aus dem Untergrunde in die oberen Schichten des Bodens sehr verlangsamt. In der That hatte das Wasser die Höhe von 70 cm in dem Boden No. 2 nach 5 Tagen erreicht, in No. 4 nach 6 Tagen, in No. 6 nach 8 Tagen, in No. 3 dagegen erst nach 72 Tagen, in No. 1 nach etwa 100 und in No. 5 gar erst nach 175 Tagen.

Dieselben Apparate oder auch etwas kürzere, 40 cm lange Glasröhren kann man benutzen, um zu beobachten, bis zu welcher Tiefe und wie schnell eine gewisse Wassersäule (z. B. von 4 oder 8 cm) von oben her in die völlig lufttrockene Erde eindringt. Bezüglich der Tiefe des Eindringens hat man zwei Beobachtungsmomente zu unterscheiden:

- a) den Augenblick, wo das flüssige Wasser von der Oberfläche des Bodens verschwunden, also in denselben eingedrungen ist, und dann
- b) die Tiefe, bis zu welcher die Feuchtigkeit überhaupt in den Boden eindringt, also den Zeitpunkt, wo ein Stillstand im weiteren Versinken des Wassers eintritt, wenn nämlich die tieferen Schichten noch vollkommen lufttrocken sind.

Bei Versuchen mit den obigen Bodenarten ergab sich, dass eine 4 cm hohe Wassersäule in den lufttrockenen Boden einsickerte in

¹⁾ R. Heinrich, Über Prüfung der Wasserkapacität. Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik Bd. 9, 1886, S. 259.

Boden	1.	2.	3.	4.	õ.	6.	
nach	4,3	1,8	10,3	3,0	21,0	4,3 Stunden,	
und zwar bis z	ı einer	Tiefe von	-				
a)	11,0	12,0	11,4	13,3	11,7	12,0 cm.	
b)	13,0	18,1	13,0	19,0	12,0	16,5 ,	

Als abermals eine Wassersäule von 4 cm auf den in den oberen Schichten bereits feuchten Boden gebracht wurde, verschwand jetzt das Wasser von der Oberfläche erst in

			1.	2.		3.	4.	5.	6.	
			21,5	9,0		42,0	14,0	80,0	22,0	Stunden,
und	die	Feucht	igkeit	erstreckte	sich	nun bis	zu einer	Tiefe von		
		a)	21,1	24,3		22,0	25,2	23,0	25,1	cm.
		b)	23,9	30,0		23,5	30,0	24,7	30,0	,

Die Feuchtigkeit wird daher von einem feinkörnigen Sand- und Lehmboden nicht allein am raschesten aufgenommen, sondern verteilt sich darin auch bis zu der relativ grössten Tiefe, vorausgesetzt, dass der Boden vorher ganz lufttrocken und nicht vielleicht in den tieferen Schichten teilweise oder ganz mit Wasser gesättigt war.

9. Bestimmung der Verdunstungsfähigkeit des Bodens.

Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur im Schatten haben alle Bodenarten, selbst wenn sie in ziemlich dicken Schichten dem Versuch unterworfen werden — wenigstens so lange noch eine reichliche Menge von Feuchtigkeit zugegen ist — ein beinahe gleiches Verdunstungsvermögen, d. h. die absolute Menge des in einer bestimmten Zeit verdunsteten Wassers ist fast nur bedingt durch die Grösse der Oberfläche des die Feuchtigkeit ausdunstenden Bodens und durch die Temperatur der umgebenden Luft. Ausserdem ist die Verdunstung in diesem Falle eine so überaus langsame, dass man Monate gebraucht, bis nur 100—150 g der mit Wasser gesättigten Erde in einer 4—6 cm mächtigen Schicht den völlig lufttrockenen Zustand wieder angenommen haben.

Es wurden z. B. die obigen 6 in ihrem Humus-, Thon- und Sandgehalt sehr verschiedenen Böden 1) in Mengen von ungefähr 30 (A), 60 (B) und 150 (C) g und in Schichten von bezw. 11/2, 3 und 51/2 cm Mächtigkeit (in Zinkkästehen von gleicher Oberfläche, aber verschiedener Tiefe) mit Wasser gleichförmig und vollständig gesättigt und während ihrer Aufbewahrung an einem zug- und sonnefreien Platze von Zeit zu Zeit auf ihre durch Verdunstung des Wassers bewirkte Gewichtsabnahme geprüft. Im Verlaufe von 96 Stunden waren verdunstet:

		1.	2.	3.	4.	5.	6.		
Α.		7,689	6,854	6,545	6,523	7,145	7,191	g	Wasser.
В.		6,833	6,068	6,046	5,920	6,037	6,018	n	n
C .		6,81	5,96	5,92	6,16	6,40	6,67	77	n

Ferner in einer noch kleineren Menge von nur 10 g des lufttrockenen Bodens:

Die Differenz in den sehr verschiedenartigen und andererseits die Übereinstimmung bei den unter sich ziemlich gleichartigen Böden (2 und 4, 3 und 6) tritt hier offenbar nicht scharf genug hervor.

Nur wenn man die natürlichen Verhältnisse möglichst nachahmt, indem man den Boden in hinreichend dicken Schichten im Freien dem wechseln-

¹⁾ Die Resultate der ausführlichen Untersuchung dieser 6 Bodenarten findet man in der "Beschreibung der land- und forstwirtschaftlichen Akademie Hohenheim", Stuttgart 1863, S. 131 ff. zusammengestellt.

den Einfluss des direkten Sonnenlichtes und des Schattens aussetzt, werden die charakteristischen Eigentümlichkeiten der verschiedenen Bodenarten deutlich bemerkbar. Es ist wünschenswert, dass hierbei immer eine oder zwei schon früher in dieser Richtung untersuchte Bodenarten gleichzeitig mit dem neu zu prüfenden Boden zu dem Versuche benutzt werden, weil man auf solche Weise bessere Anhaltspunkte zur Beurteilung der betreffenden Eigenschaft erhält.

Man benutzt zu derartigen Versuchen die oben beschriebenen Zinkcylinder, in welchen man die sorgfältig eingefüllte Erde von unten her mit Wasser sich vollsaugen lässt, steckt jedes derselben in eine eng anschliessende Hülse von dicker Pappe und stellt hierauf die Kästchen mit den verschiedenen Bodenarten nebeneinander in ein Holzkistchen, welches mit dem Deckel gerade die Höhe der Zinkkästchen hat. Das Holzkistchen wird mit einem Deckel verschlossen, welcher entsprechend dem Durchmesser der Zinkkästchen Ausschnitte hat, so dass, wenn das Ganze vor ein nach Süden ausgehendes Fenster oder auch ganz ins Freie gestellt wird, die direkten Sonnenstrahlen nur auf die Oberfläche der Erden einwirken können.

Alle 24 Stunden (oder nach Umständen nur von 3 zu 3 Tagen) werden die Zinkcylinderchen aus den Hülsen herausgenommen, der Gewichtsverlust ermittelt, und diese Wägungen je nach der Witterung 14 Tage bis 4 Wochen fortgesetzt, auch mehrmals täglich die Temperatur der Luft in der Nähe des Apparates, der Feuchtigkeitszustand derselben, der jeweilige Barometerstand, sowie die Beschaffenheit des Himmels beobachtet. Anfangs wird man bemerken, dass die Verdunstung bei allen mit Wasser völlig gesättigten Bodenarten, auch in der heissen Sonne eine ziemlich gleiche ist, bald aber wird die Schnelligkeit der Verdunstung bei den thon- und humusreichen Bodenarten weit geringer als bei den sandigen, überhaupt denjenigen Böden, welche eine grosse Kapillarkraft besitzen und die Feuchtigkeit aus den tieferen Schichten rasch an die Oberfläche steigen lassen. Es tritt ein Punkt ein, wo die Differenzen in der Verdunstung am grössten sind, von welchem Punkt an sie wieder abnehmen, bis die verschiedenen Bodenarten unter gleichen äusseren Verhältnissen eine Zeit lang ziemlich gleichviel Feuchtigkeit ausdunsten und von diesem Punkte an abermalige Differenzen sich einstellen, so aber, dass von jetzt an die thon- und humusreichen Böden schneller ausdunsten als die Sandböden, weil die letzteren bereits fast bis auf den lufttrocknen Zustand ausgetrocknet sind, die ersteren aber noch eine beträchtliche Menge Feuchtigkeit enthalten. Da die Menge des Bodens und des ursprünglich aufgenommenen Wassers in jedem Cylinderchen bekannt ist, so kann leicht die jedem Zeitpunkte entsprechende Menge des verdunsteten Wassers in Prozenten des lufttrocknen Bodens oder der ursprünglich vorhandenen Wassermenge berechnet werden.

Um den beschriebenen Verlauf der Verdunstung noch besser zu verdeutlichen, seien hier die von E. Wolff bei einer derartigen Versuchsreihe mit 6 Bodenarten von sehr verschiedener Zusammensetzung erhaltenen Resultate kurz mitgeteilt. No. 1 ist ein schwarzer, humusreicher und kalkhaltiger Lehmsandboden, die übrigen Bodenarten sind sämtlich humusarm, und zwar No. 2 und 4 sehr feinkörnig, sandig-lehmig, No. 3 und 6 ziemlich thonig, No. 5 sehr thonig. Es ist zu bemerken, dass die Böden am Tage bei heissem, hellem Wetter 8 Stunden lang (1/28 Uhr morgens bis 1/24 Uhr nachmittags) von dem direkten Sonnenlichte (August 1862) getroffen wurden, während der übrigen Zeit des Tages aber im Schatten, teils im Freien vor dem Fenster, teils im Zimmer standen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Lufttrockner Boden 1	66,9	181,8	192,5	194,7	207,7	196,8 g.
Absorbiertes Wasser	68,71	66,13	60,54	64,31	56,68	59,95 "
" " in Pro-						
zenten des lufttr. Bodens	41,2	36,4	31,4	33,0	27,3	30,6 %.

Es verdunsteten von	dem Wa	Beer:				
1.— 3. Tage	16,18	19,58	17,97	19,46	15,78	21,52 g.
4.— 6. ,	11,66	17,20	10,36	14,63	6,81	11,58 "
7.—12. ,	9,59	12,52	8,32	11,52	7,24	7,69 "
4. Periode	8,56	8,58	9,31	8,69	8,84	8,01 ,
5. Periode	7,26	5,34	8,22	6,30	9,08	7,14 ,
Also verdunsteten in	den erst	en 12 Tage	n an Wass	er:		
•	37,43	49,24	36,65	45,61	30,01	39,59 g,
oder in Prozenten des ursp	rünglich	vorhandener	Wassers:			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	54,5	74,5	60,5	70,9	52,9	66, 0
oder in Prozenten des luftt	rocknen l	Bodens:		•	,	
	22,4	27,1	19,0	23,4	14,4	20,2

Man wird also die Verdunstung vorzugsweise von dem Punkte an, wo das ('harakteristische bei der Verdunstung in den einzelnen Böden deutlich hervortritt, bis zu dem Punkte, wo dasselbe wiederum verschwindet, zu verfolgen haben und zwar, wo möglich, stets im Vergleich mit zwei Normal-Bodenarten, einem recht sandigen und einem thonreichen Boden von mittlerem Humusgehalt.

Eine bedeutend raschere Verdunstung der Feuchtigkeit wird bewirkt, wenn man zu den vergleichenden Versuchen nach W. Wolf¹) aus feinem Drahtnetz verfertigte Würfel von 6 cm Durchmesser nimmt. Diese werden unter gelindem Aufklopfen nach und nach mit dem lufttrocknen Boden gefüllt, nachdem man vorher den Boden und die inneren Seitenflächen des Drahtnetzwürfels mit entsprechend grossen Stücken von Filtrierpapier belegt hat, um das Durchfallen der Feinerde zu verhindern. Hierauf bestimmt man das Gewicht des betreffenden Bodens, stellt die untere Fläche des Würfels etwa 2 cm tief in destilliertes Wasser und lässt auf diese Weise den Boden mit Wasser sich vollsaugen. Der Apparat wird dann frei aufgehängt und unter Beobachtung der Lufttemperatur der Gewichtsverlust nach einer bestimmten Zeit ermittelt.

Aus 6 verschiedenen Bodenarten, welche im vollständig mit Wasser gesättigten Zustande je nach ihrer Beschaffenheit 47 bis 67 Prozent Wasser enthielten, verdunsteten schon im Verlaufe von 24 Stunden 22.7 bis 31.4 Prozent des gesamten Feuchtigkeitsgehaltes.

Es sei hier noch auf die Arbeit von C. Eser²) verwiesen.

10. Bestimmung der Filtrationsfähigkeit des Bodens.

Um das Durchsickern des Wassers durch den Boden oder das wasserdurchlassende Vermögen des Bodens quantitativ zu bestimmen, wird ein viereckiges, ungefähr 25 cm hohes und 3 cm im Quadrat weites Zinkkästchen, welches unten mit
einem trichterförmigen Ansatz und engem Abflussrohr versehen ist, zuerst am
unteren Ende mit lockerer Baumwolle verschlossen, so dass die Baumwolle durch
das Trichterrohr hindurchgeht und noch aus demselben ein wenig hervorragt.
Hierauf wird etwas grober Quarzsand auf die Baumwolle geschüttet und damit die
trichterförmige Vertiefung des Apparates ausgefüllt; man feuchtet den Sand und
die Baumwolle mit Wasser an und wägt den Apparat. Dann füllt man unter gelindem Aufklopfen lufttrocknen, feinpulverigen Boden hinein, bis die ganze Bodenschicht
eine Mächtigkeit von etwa 16 cm erreicht hat; der Apparat mit dem lufttrocknen
Boden wird wieder gewogen, um das Gewicht des eingefüllten Bodens zu ermitteln
und der letztere sodann durch vorsichtiges und successives Übergiessen mit Wasser

^{1) &}quot;Landw. Jahrbücher" 1873, Bd. 2, S. 383.

Wollny: Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik 1884, Bd. 7, S. 1.

gesättigt. Nach dem Abtropfen des überschüssigen Wassers bestimmt man durch Wägen des ganzen Apparates die Menge des aufgenommenen Wassers und somit die Wasserkapacität des Bodens, welche man nach dieser Methode fast genau übereinstimmend findet mit derjenigen, die durch Vollsaugen des Bodens mit Wasser (s. 7. β , S. 52) ermittelt wird.

Man giesst nun vorsichtig, ohne den Boden an der Oberfläche aufzuwühlen, 8 cm hoch Wasser (welche Wassersäule in dem betreffenden Apparat 60 bis 70 g wiegt) auf den nassen Boden und beobachtet, wie lange Zeit verfliesst, bis das Abtropfen ganz aufhört oder auch bis genau 50 ccm Wasser durch den Boden hindurchgesickert sind, während welcher Zeit man die obere Öffnung des Zinkkästchens mit einer kleinen Glasplatte bedeckt hält. Das Abtropfen beginnt augenblicklich nach dem Aufgiessen des Wassers auf den mit Feuchtigkeit gesättigten Boden und hört sofort auf, sobald die Flüssigkeit an der Oberfläche des Bodens vollständig verschwunden ist. Bei der Wiederholung des Versuches wird fast immer mehr Zeit zum Durchsickern des Wassers erfordert, als das erste Mal. Man kann daher den Versuch etwa dreimal wiederholen und aus den erhaltenen Resultaten das Mittel ziehen.

Bei den oben genannten 6 Bodenarten dauerte z.B. das Durchsickern einer 8 cm hohen Wassersäule durch eine 16 cm mächtige Erdschicht nach Stunden:

	Во	der	1.	2.	3.	4.	5.	6.
1 mal			23	19	153	221/2	100	$60^{1}/_{2}$
2,			30	20	193	26	143	77
3 "			4 0	22	218	29	156	89
M	litt	el	31,0	20,3	188,0	25,8	133,0	75,8.

Die zum Versuche benutzten Bodenarten waren überaus feinkörnig und zum Verschlämmen sehr geneigt. Bei mehr grobkörnigen Erden und wenn das jedesmalige Aufgiessen des Wassers mit äusserster Vorsicht geschieht, sind die Differenzen bei der Wiederholung des Versuches weniger gross.

Wollny hat zu seinen Untersuchungen¹) den Apparat von D. v. Welitschkowsky²) (Fig. 12, S. 61) benutzt. Hier befindet sich das Versuchsmaterial in einem cylindrischen Gefäss von 5 cm Durchmesser. Dasselbe ist unten mit einem aus feinem Drahtnetz hergestellten Boden und oben mit einer Muffe versehen. Letztere dient zur Aufnahme der Röhre b und ist mit letzterer durch einen breiten Kautschukring wasserdicht verbunden. Die Röhre b, deren Boden gleichfalls aus einem feinen Drahtnetz besteht, trägt an der einen Seite in Absätzen von je 10 zu 10 cm Tuben von 1,5 cm Durchmesser, auf der entgegengesetzten Seite ein Wasserstandsrohr, an welchem unten ein Hahn angebracht ist. Das mit Boden gefüllte Gefäss a ruht auf einem Ring, der in dem Trichter c angebracht ist; letzterer ist mit einer durch einen Hahn verschliessbaren Abflussröhre versehen.

Bei der Ausführung des Versuches werden die seitlichen Ausfüssöffnungen bis auf eine mit Propfen verschlossen. An der freibleibenden, einem bestimmten Wasserdruck entsprechenden Öffnung wird eine Glasröhre d, an der ein Kautschukschlauch e angebracht ist, wasserdicht angesetzt. Nunmehr wird durch die mit der Wasserleitung verbundene Glasröhre f Wasser, zunächst in einem langsamen

¹⁾ Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik 1891, Bd. 14, S. 1.

²⁾ Archiv f. Hygiene 1884, Bd. 2, S. 499.

Strom, in den Apparat eingeleitet. Durch den Anstau steigt es bis zu d und fliesst dann durch e ab; durch Regulierung des Wasserleitungshahnes ist es möglich, das Wasser in b auf konstanter Höhe zu halten. Die durch den Boden des Gefässes a und durch die an dem Trichter c befindliche Röhre abfliessende Wassermenge wird aufgefangen und gewogen. Da in der ersten Zeit nach der

Zufuhr Schwankungen auftreten, wird mit dem Abmessen so lange gewartet, bis die abfliessenden Wassermengen konstant sind. In den Versuchen über den Einfluss des Druckes auf die den Boden durchsickernde Wassermenge wird mit Wassersäulen von verschiedener Höhe gearbeitet.

11. Bestimmung der Absorptionsfähigkeit des Bodens für Wasserdampf.

Die Fähigkeit des Bodens, aus der umgebenden Luft Feuchtigkeit zu absorbieren, Wasserdampf in sich zu verdichten, kann nach 4 verschiedenen Richtungen mit gegenseitig vergleichbaren Resultaten ermittelt werden.

a) Die genau abgewogene Probe (10 bis 20 g) wird in einem flachen, quadratförmigen Zinkkästchen über eine Fläche von 25 qcm gleichförmig ausgebreitet und im Verlaufe von einigen Tagen unter Beobachtung der jedesmaligen Lufttemperatur durch mehrfache Wägungen die etwaigen Gewichtsveränderungen ermittelt, bis das Gewicht bei ziemlich gleicher Temperatur fast genau konstant bleibt. Durch Trocknen der Probe bei 100° erfährt man sodang, wie viel hygroskopisches oder mechanisch absorbiertes Wasser der Boden im lufttrocknen Zustande bei mittlerer Temperatur zurückzuhalten vermag. Von Interesse wird es auch sein, das Verhalten des lufttrocknen Bodens beim Trocknen über Schwefelsäure (unter der Glasglocke), sowie bei mässig erhöhter Temperatr, unter dem Einfluss des direkten Sonnenlichtes, oder besser auf die Weise zu ermitteln, dass man die Gewichtsabnahme bei künstlich erhöhter, aber gleichmässig andauernder Lufttemperatur, z. B. bei 20°, bei 30° und bei 40° genau beobachtet.

Fig 12.
Apparat zur Bestimmung der Filtrationsfühigkeit des Bodens.

Zu einem ähnlichen Resultate bei vergleichenden Untersuchungen wird man gelangen, wenn man die abgewogene Bodenprobe in dem Zinkkästchen zunächst bei 100° oder über Schwefelsäure austrocknet und dann die Gewichtszunahme beobachtet, welche bei mittlerer Lufttemperatur durch Absorption von Feuchtigkeit aus der umgebenden Luft bedingt ist.

Bei ziemlich gleichem Humusgehalt verschiedener Bodenarten steht die Menge des absorbierten und von dem lufttrockenen Boden zurückgehaltenen Wassers im nahen Zusammenhange mit der Menge des vorhandenen Thones. Durch Zunahme der Humussubstanz erhöht sich die in Rede stehende Eigenschaft des Bodens beträchtlich, so dass ein humusreicher Sandboden oft ebenso viel und mehr Feuchtigkeit im lufttrockenen Zustande zurückhält, als ein humusarmer Thonboden. Die Mengen der von verschiedenen Bodenarten bei gleicher Lufttemperatur absorbierten oder zurückgehaltenen Feuchtigkeit differieren sehr bedeutend und bewegen sich im allgemeinen in den Grenzen von 1/2 und 7 0/0 des wasserfreien Bodens. Beim Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es einer Zeit von 4—7 Tagen, bis ein konstantes Gewicht eintritt, und der stattgefundene Gewichtsverlust ist dann um 0,2—1,5 0/0 geringer, als wenn das Trocknen bei 100 0 vorgenommen wurde.

b) Der lufttrockne Boden vermag in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum bei konstanter mittlerer Temperatur noch mehr Feuchtigkeit aufzunehmen. Um hierüber Auskunft zu erhalten, wird dieselbe völlig lufttrockne Probe von a in dem flachen Zinkkästchen über ein Gefäss gestellt, dessen Boden mit Wasser bedeckt ist, und das Ganze mittelst einer Glasglocke luftdicht abgeschlossen. Man bestimmt alsdann drei- bis viermal nach jedesmal 24 Stunden die Gewichtszunahme der Bodenprobe. Gleichzeitig muss man unter dieselbe Glasglocke auch ein leeres Zinkkästchen von genau gleicher Grösse stellen und beobachten, ob und wie viel dieses an Gewicht zunimmt. Auch durch Hinstellen in einem feuchten Kellerraum bei einer Temperatur von etwa 15° lässt sich die in ähnlicher Weise stattfindende Gewichtszunahme des Bodens ermitteln.

Sandige und lehmige Bodenarten sättigen sich auf diese Weise schon im Verlaufe der ersten 24 Stunden fast vollständig mit Feuchtigkeit und bleiben dann im Gewicht unverändert oder nehmen nur überaus langsam noch weiter an Gewicht zu, wenn nicht vielleicht ungewöhnlich grosse Mengen von leicht löslichen und zerfliesslichen Salzen zugegen sind, wodurch überhaupt die Eigenschaft des Bodens, Feuchtigkeit aus der Luft zu absorbieren, sehr wesentlich verändert und erhöht wird. Sehr thonige aber und auch humusreiche Bodenarten müssen, selbst in der kleinen, zu diesem Versuche zu verwendenden Probe von etwa 10 g, wenigstens 3-4 Tage unter der Glasglocke stehen, bis sie mit Feuchtigkeit ziemlich gesättigt sind. Natürlich ist stets auch die Temperatur der mit Wasserdampf beladenen Luft im Apparate zu beobachten und zu notieren. Die Menge der von den völlig lufttrockenen Bodenarten absorbierten Feuchtigkeit ist wiederum hauptsächlich durch deren Thon- und Humusgehalt bedingt, jedoch sind die Schwankungen bei verschiedenen Bodenarten im allgemeinen nicht so beträchtlich, wie bezüglich der von dem lufttrockenen Boden unter gewöhnlichen Verhältnissen zurückgehaltenen Feuchtigkeit; sie bewegen sich meistens nur zwischen 0,2 und 2,5% des wasserfreien Bodens.

- c) Dieselben Zinkkästchen und dieselben Bodenproben wie in a und b kann man auch benutzen zu Beobachtungen über die Absorption von Feuchtigkeit, wenn man den Boden über Nacht im Freien dem Einfluss eines mehr oder weniger starken Taufalles aussetzt. Man hat hierbei möglichst sorgfältige Notizen zu sammeln über die Stärke des Taufalles, die Lufttemperatur und über die Klarheit oder teilweise Bedeckung, überhaupt den Zustand des Himmels. Auch hat man das Verhalten des Bodens zu beobachten, indem man die Kästchen mit gleichen Gewichtsmengen des Bodens und unter sonst ganz gleichen Verhältnissen teils auf eine freie, vegetationsleere, dem frisch bestellten Acker ähnliche Fläche, teils aber auf einen mit dichter Grasnarbe überzogenen Platz stellt.
- d) Endlich ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass die Beobachtungen in b und c hauptsächlich dann ein praktisches Interesse gewinnen, wenn man dieselben nicht allein mit ganz kleinen und im Zustande der grössten Auflockerung befindlichen Bodenproben anstellt, sondern die Versuche gleichzeitig ausdehnt auf das Verhalten mehr oder weniger mächtiger Schichten des Bodens im mit

Wasserdampf gesättigten Raume oder im Freien während der Nacht unter dem Einfluss der atmosphärischen Abkühlung und der Tauniederschläge. Zu diesem Zweck kann man Zinkkästchen von gleichem Durchmesser und gleicher Flächenausdehnung wie in a, aber von grösserer Tiefe benutzen, so dass die Bodenschicht eine Dicke erhält in verschiedenen Kästchen von etwa $^{1}/_{2}$ — $1^{1}/_{2}$ bis 3 und 6 cm. Der Boden muss überall im völlig lufttrocknen und in einem gleichförmig feinerdigen Zustande zugegen sein; es wird genau ermittelt, teils wie viel Feuchtigkeit von den verschieden dicken Bodenschichten innerhalb einer bestimmten Zeit aufgenommen wird, teils wie tief die Feuchtigkeit in dem gleichen Zeitraum in den Boden eindringt, teils endlich wie lange Zeit erforderlich ist (bei Beobachtungen in dem mit Wasserdampf gesättigten Raum), um die verschieden dicken Bodenschichten mit der unter den vorhandenen Verhältnissen zu absorbierenden Feuchtigkeit ziemlich vollständig zu sättigen.

Bemerkt sei hier, dass E. Heiden aus seinen Versuchen (Denkschrift zur Feier des 25 jährigen Bestehens der agrikultur-chemischen Versuchs-Station Pommritz, Hannover 1883, S. 164) zu dem Resultat gelangt, dass das Kondensationsvermögen der Ackererden für Wassergas fast gleich null ist. Über den benutzten Apparat siehe dort oder auch in Wollny's Forschungen etc. 1884, Bd. 7, S. 324.

12. Bestimmung der Absorptionsfähigkeit des Bodens für Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

Nach W. Wolf¹) verschliesst man 50—100 g des lufttrocknen Bodens in Gläser von genau bekanntem Luftinhalt (etwa 500 ccm) luftdicht unter Hinzufügung von so viel ccm destilliertem Wasser, dass der zu untersuchende Boden einen Feuchtigkeitsgehalt von $20\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$ besitzt:

Nach etwa 8—14 Tagen wird die Luft auf O, N und CO₂ untersucht und man erfährt so, wie viel Sauerstoff verschwunden und wie viel Kohlensäure gebildet ist; der Stickstoff der Luft verändert sein Volumen fast gar nicht.

Handelt es sich bloss um Bestimmung des Absorptions-Koefficienten des Bodens für Sauerstoffgas, so durchfeuchtet man etwa 25 g Boden nach Fr. Schulze mit ziemlich konzentrierter Kalilauge in einem Gläschen, verbindet letzteres luftdicht mit einem Azotometer, in welchem ein bestimmtes Volumen atmosphärischer Luft mit Quecksilber abgesperrt ist, und schüttelt während des Versuches wiederholt um. Die Verminderung des im ganzen Apparat enthaltenen Luftvolumens (nach 1—4 Tagen) ergiebt die Menge des absorbierten Sauerstoffs.

Es sei hier auf eine Arbeit von G. Ammon "Untersuchungen über das Kondensationsvermögen der Bodenkonstituenten für Gase" (Wollny's Forschungen etc. 1879. Bd. 2. S. 1) verwiesen.

18. Bestimmung der Durchlüftigkeit des Bodens.2)

Zu diesem Zwecke sei hier der von G. Ammon⁸) benutzte, auch ohne Zeichnung verständliche Apparat beschrieben:

¹⁾ Landwirtschaftliche Jahrbücher 1873, S. 407.

Es sei hier auf folgende Arbeiten verwiesen:

J. Renk, Wollny, Forschungen auf dem Gebiet der Agrikultur-Physik 1879, Bd. 2, S. 339.

G. Ammon, Ebendort 1880, Bd. 3, S. 218.

H. Fleck, , 1880, Bd. 3, S. 245.

R. Heinrich, , 1883, Bd. 4, S. 266 und 1886, Bd. 9, S. 271.

D. v. Welitschowsky, ebendort 1888, Bd. 10, S. 202.

^{*)} Wollny, Forschungen auf dem Gebiet der Agrikultur-Physik 1880, Bd. 3, S. 218 und 1893, Bd. 16, S. 193.

In 2 Gasometern wird Luft komprimiert, für gewöhnlich durch das überstehende Wasser, wenn stärkerer Druck notwendig ist, durch eine Wassersäule, die sich in einer an das Einflussrohr angeschraubten Trichterröhre befindet. Die Röhren, durch welche die Luft aus dem Gasometer tritt, jede durch einen Hahn verschliessbar, werden durch eine Glasröhre verkuppelt, welcher in der Mitte rechtwinklig eine zur Ableitung der Luft bestimmte Glasröhre angesetzt ist. Die Verwendung zweier Gasometer macht es möglich, den Versuch in beliebiger Dauer ununterbrochen fortzusetzen; während nämlich der eine in Thätigkeit ist, wird das Füllungswasser des anderen abgelassen. Die Ableitungsröhre steht mit einer Gasuhr, die bis auf 1/100 l genau die durchgehenden Luftvolumina angiebt, in Verbindung: die Hähne am Zu- und Ableitungsrohre der Gasuhr gestatten die Regulierung des Druckes in sehr vollkommener Weise. Aus der Gasuhr gelangt die Luft in eine mit Chlorcalcium gefüllte Trockenröhre, von hier aus in die Trockenflasche, die unten mit konzentrierter Schwefelsäure, in ihrem oberen Teile mit durch Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückehen gefüllt ist, und aus dieser in den Kühl- bezw. Wärmeapparat, in welchem die Luft durch ein von Wasser von konstanter Temperatur umgebenes 8 m langes Schlangenrohr geleitet wird. Aus letzterem wird die Luft in die eigentliche Versuchsröhre geleitet.

Diese besteht aus einer 1,25 m langen, 0,05 m im Durchmesser weiten, aus Zinkblech angefertigten, aufrecht stehenden Röhre, welche ca. 6 cm von ihrem oberen Ende entfernt ein horizontal stehendes Ansatzröhrchen zur Aufnahme eines mit Wasser gefüllten Manemeters trägt. Das oben und unten offene Ende der Röhre wird durch Gummistöpsel geschlossen, welche durchbohrt und mit Glasröhren zum Zu- und Ableiten der Luft versehen sind. Im Innern der Röhre befinden sich zwei, an der innern Wand derselben stark festzuklemmende, verschiebbare, aus feinstem Messingdraht geflochtene Siebe, zwischen welchen das Versuchsmaterial eingeschlossen wird, derart, dass eine Verschiebung desselben nicht möglich ist. Die Versuchsröhre ist mit einem 18 cm weiten und 1 m langen, unten geschlossenen Zinkcylinder umgeben, der in gleichen Abständen mit 3 schief nach oben gehenden Ansatzröhren versehen ist, die zur Aufnahme von Thermometern bestimmt sind. Der Zwischenraum zwischen der Versuchsröhre und dem Cylinder wird mit Wasser ausgefüllt, dessen Temperatur durch Zu- und Abfluss warmen und kalten Wassers auf konstanter Höhe erhalten wird.

Das Füllungsverfahren, die Druckstärke und die Höhe der Luft- und Bodentemperatur muss bei jedem Versuch beobachtet und bei vergleichenden Versuchen in gleicher Weise innegehalten werden.

Zur Prüfung der Durchlüftbarkeit des Bodens in seiner natürlichen Lage, also auf freiem Felde hat Heinrich 1) Versuche ausgeführt und ein Verfahren 2) ausgearbeitet, worauf hier aber nur verwiesen sei.

14. Bestimmung der Wärmeabsorption des Bodens.

a) Ein würfelförmiges Zinkkästchen, etwa 6 cm im Durchmesser, wird mit der möglichst feinpulverigen lufttrocknen Erde angefüllt, dem Einfluss des direkten Sonnenlichtes bei einer recht hohen, genau zu bezeichnenden Lufttemperatur (25 bis 35° in der Sonne) einige Stunden lang ausgesetzt und beobachtet, wie hoch die Temperatur an der Oberfläche, in der obersten, 1 cm dicken Schicht des be-

¹⁾ Heinrich, Beurteilung der Ackerkrume, Wismar 1882, S. 222.

²⁾ Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik 1886, Bd. 9, S. 273.

treffenden Bodens sich erhebt. Die Zinkkästchen werden hierbei passend mit Hülsen von dicker Pappe umkleidet und in ein Holzkästchen gestellt, damit die Sonnenwärme nur von oben her auf den Boden einwirkt.

Will man untersuchen, bis zu welcher Tiefe und in welchem Grade die an der Oberfläche absorbierte Sonnenwärme in die Erde eindringt, so sind hierzu etwas grössere Mengen Boden und besonders entsprechend tiefere Gefässe erforderlich. Auch kann es von Interesse sein, das Verhalten des Bodens gegen die Sonnenwärme zu beobachten, wenn derselbe in einem mehr oder weniger feuchten Zustande sich befindet, nämlich 5 oder 10 oder 20% Wasser enthält, ausser der schon in dem lufttrocknen Boden enthaltenen Menge.

b) Ein anderes einfaches Verfahren besteht darin, dass man eine kleine Menge des lufttrocknen Bodens, etwa 50 g, in einem Glaskölbehen dem heissen Sonnenlichte eine Zeit lang aussetzt und dann ermittelt, wie hoch die Temperatur des Bodens steigt.

Gleichzeitig wird man hierbei auch den Gewichtsverlust bestimmen, welchen der lufttrockne Boden in einer Menge von 50 g innerhalb einer gewissen Zeit, in ¹/₂, 1, 2 etc. Stunden, erleidet und wie rasch die verdunstete Feuchtigkeit an einem sonnenfreien Orte und aus reiner mittelfeuchter Luft wieder aufgenommen wird.

15. Bestimmung des Wärmeleitungsvermögen des Bodens.

Man kann dasselbe teils unter dem Einfluss der direkten Sonnenstrahlen, teils in der Weise ermitteln, dass man das obige würfelförmige Zinkkästchen oder auch möglichst kugelförmige, aus dünnem Glase hestehende Literkolben mit lufttrockner Erde unter Aufstossen auf einer weichen Unterlage anfüllt, indem man gleichzeitig in den Mittelpunkt des Gefässes die Kugel eines Quecksilberthermometers bringt. Man stellt sodann in einen erwärmten Raum und ermittelt, wie lange Zeit vergeht, bis der Boden im Mittelpunkt des Gefässes eine bestimmte Temperatur, z. B. 70 oder 80° angenommen hat.

Beobachtungen über die Fähigkeit des Bodens, die aufgenommene Wärme mehr oder weniger lange zurückzuhalten, lassen sich leicht mit den unter 14 und 15 angegebenen Versuchen verbinden. Man braucht nur zu ermitteln, wie viel Zeit erforderlich ist, bis sich der in obigen Gefässen enthaltene und bis auf 70 oder 80° erwärmte Boden an der Luft abgekühlt hat, bis also der Boden in dem Mittelpunkte des Gefässes gleiche Temperatur mit der umgebenden Luft zeigt oder auch bis auf genau 20° oder 25° erkaltet ist.

Es sei hier noch besonders auf die Arbeit von Fr. Wagner, 1) sowie den dort S. 7 erwähnten Apparat verwiesen.

16. Bestimmung der Kohäsion und Adhäsion des Bodens.

Die Festigkeit oder Konsistenz des Bodens im trocknen Zustande, sowie die Zähigkeit und das Anhaften des nassen Bodens an Holz und Eisen sind bekanntlich sehr wichtige Eigenschaften, nach deren Gestaltung zunächst der Landwirt schwere und leichte (d. h. mit Ackerwerkzeugen schwer und leicht zu bearbeitende) Bodenarten unterscheidet. Leider können diese Eigenschaften bis jetzt kaum annähernd genau mit kleineren Quantitäten des Bodens ermittelt und in bestimmten Zahlen ausgedrückt werden.

a) Um die Festigkeit und Konsistenz des Bodens im lufttrocknen Zustande zu bestimmen, knetet man den Boden mit Wasser zusammen und formt mittelst einer Schablone parallelepipedische Stücke von 5 cm Länge und 1 cm Breite und Dicke

¹⁾ Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik 1883, Bd. 6, S. 1. Landwirtschaftliche Stoffe, 2. Auflage, 5

oder nach Haberlandt¹) mittelst einer 10 cm langen Glasröhre Bodencylinder, deren Durchmesser im Lichten 2 cm beträgt; diese Stücke oder Cylinder lässt man an der Luft austrocknen und untersucht, bei welchem Druck durch Auflegung von Gewichten sie von einem stumpfen Messer oder eisernen Keile durchschnitten werden. Man bedient sich hierbei eines passend nach Art einer einarmigen Wage konstruierten Apparates.

Der Versuch muss sehr oft wiederholt werden, um daraus ein einigermassen richtiges Mittel zu finden. Dieselben oder ähnlich geformte Stücke des Bodens benutzt man auch, um durch Messuug zu ermitteln, in welchem Grade der Boden bei dem Austrocknen sein Volum vermindert.

b) Eine andere Methode zur Bestimmung der Kohärenz des Bodens in feuchtem Zustande rührt von R. Heinrich²) her.

Der Boden wird mit soviel Wasser gleichmässig durchfeuchtet, dass der Wassergehalt gerade 50 % der höchsten Wasserkapacität des Laboratoriumsversuches beträgt. Darauf wird der Boden zwischen 2 Eisenbleche von 1 qdcm Grösse gepresst, deren eine Seite in der Mitte mit einem Haken versehen ist. Die zwischen den Blechen befindliche Bodenschicht soll 5—10 cm betragen. Der herausgequetschte Boden wird mit einem Messer scharf abgestrichen. Man hängt nun die obere Platte an einem Faden auf und befestigt an der unteren ein kleines Körbchen, in welches man solange in kleinen Portionen Sand einträgt, bis die Bodensäule zerreisst. Darauf wird die abgerissene Platte mit dem Körbchen und dem anhaftenden Boden gewogen. Ihr Gewicht entspricht der Kraft, welche nötig war, um den Zusammenhalt einer Bodenschicht von 1 dem Querschnitt aufzuheben.

Diese Methode ist natürlich nur bei solchen Bodenarten anzuwenden, bei denen die Adhäsion an die Eisenplatte grösser ist, als die Kohärenz des Bodens.

c) Um das Anhaften der feuchten Bodenarten an Holz und Eisen zu bestimmen, wird nach R. Heinrich (l. c.) die zu untersuchende Probe mit 50 % ihrer höchsten Wasserkapacität Wasser angefeuchtet und in ein grösseres Gefäss gebracht, in welchem man die Oberfläche des Bodens möglichst einebnet. Alsdann wird eine Platte von Eisenblech oder Buchenholz von 1 qdem Querschnitt fest aufgedrückt, so dass eine vollständige Berührung des Bodens mit dem Metall oder Holz stattfindet. An dem in der Mitte der anderen Seite der Platte angebrachten Haken wird ein Bindfaden befestigt, der über eine Rolle geleitet wird und an welchem man ein Körbehen anhängt. Letzteres wird solange mit Sand belastet, bis die Platte vom Boden abreisst. Die zur Überwindung der Adhäsion erforderliche Kraft entspricht dem Gewichte des Körbehens mit dem Teile des Bindfadens, welcher bis zum Scheitelpunkte der Rolle reicht, abzüglich des Gewichtes der abgerissenen Platte und dem anderen Ende des Bindfadens.

V. Zusammenstellung der Resultate der Boden-Untersuchung.

Die Berechnungsweise der Analysen-Resultate ist vorstehend S. 32 u. 34 schon hinreichend auseinandergesetzt; ebenso ist S. 19 das Schema mitgeteilt, wie Knop nach seinem Verfahren der Boden-Analyse die Resultate zusammenstellt.

Es erübrigt hier, zur Erläuterung die Zusammenstellung einer ausführlichen Boden-Analyse nach Behandlung mit verschiedenen Säuren zu geben, wie wir sie z. B. für einen sandigen Lehmboden ausgeführt haben.

¹⁾ Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik 1878, Bd. I, S. 148ff.

³) R. Heinrich, Grundlagen zur Beurteilung der Ackerkrume in Beziehung auf landwirtschaftliche Pflanzenproduktion. Wismar 1882.

I.	Mechanische Analyse: 1)	Oberkrume	Unter •/	
	Mineralkörner über 0,10 mm	2,45	5.	7จั
	, von 0,05—0,10 mm		26,	
	" " 0,01—0,05 "	. 36,32	37,	
	Mineralfeinerde bis zu 0,01 mm	. 32,88	30,	
π	Chemische Zusammensetzung:	•	,	
	Hygroskopisches Wasser	. 2,19	1	74
		. 2,13	1,	14
	Auf wasserfreien Boden berechnet:		_	- a
	Chemisch gebundenes Wasser	. 2,421		765
	Humus	. 1,945	υ,	319
	Stickstoff	. 0,196		
	Ammoniak	. 0,0094		
	Salpetersäure	. 0,0038		~~
	Chlor	. 0,0072	_0,	0045
	Gesamt-Glühverlu	st	4,366	2,084
	A. In Salzsäure lösliche Bestandteile:			
	Kieselsäure	. 0,21	0,	13
	Phosphorsäure	. 0,134	0,	041
	Schwefelsäure	. 0,051	0,	027
	Eisenoxydul	. 0,199	,	094
	Eisenoxyd	. 2,975		696
	Thonerde	. 0,954	,	897
	Kalk	. 0,574		792
	oder kohlensaures Calcium	. 1,025		413
	Magnesia	. 0,207		187
	oder kohlensaures Magnesium	. 0,434		393
	Kali	. 0,123		098
	Natron	. 0,051	0,	038
	Sumn	ne	6,156	5,827
	B. Durch Schwefelsäure aufgeschlossen:			
	Kieselsäure	. 10,856	9,	144
	Thonerde (+ Eisenoxyd)	. 4,855	4,	554
	Kalk	. 0,214	0,	201
	Magnesia	. 0,220		221
	Kali	. 0,377	0,	457
	Natron	. 0,262	0,	571
	Summe (als Tho	u)	16,784	15,448
	C. Durch Flusssäure aufgeschlossen:			
	Thonerde	. 1,666	0.	829
	Kalk			179
	Kali			439
	Natron	ก่อยอ	O,	349
	Daraus berechnet sich:	7	-7	
	Kalifeldspat		2,457	2,599
	Natronfeldspat	•	2,385	2,952
	Quarzsand	•	67,852	71,090
	•	•	:	
	Sumn	ne	100,000	100,000
	Wasserkapacität	. 31,36	26,	97
IV.	Absorptions-Koefficient nach Knop	45,02	43,	05
-	1) Nach der Schöne'schen Methode ausg	efiihrt		
	Y WHEN MET DEHOUS SCHOOL WEINOGE HISE.	crum t.		5.*

VI. Anhaltspunkte für die Beurteilung der Güte eines Bodens nach den Resultaten der Analyse.

Für die Beurteilung der Güte eines Bodens kann nie der eine oder andere Bestandteil, das eine oder andere Verhalten allein massgebend sein; weder der Gehalt an Nährstoffen in der günstigsten Löslichkeitsform, noch einzelne günstige physikalische Eigenschaften bedingen die Güte eines Bodens; es kommen für den Boden als Wohnstätte der Pflanzenwurzeln eine Anzahl von Faktoren in Betracht, welche uns noch vielfach ganz unbekannt sind, oder für deren günstigste und ungünstigste Grenze wir noch keine festen Anhaltspunkte besitzen. Auch kann das eine günstige Verhalten durch ein anderes ungünstiges herabgemindert werden. Dann auch entscheiden die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Bodens an sich selbst allein nicht; es sind auch in hervorragender Weise die Untergrundverhältnisse, besonders die Grundwasserverhältnisse mit zu berücksichtigen. Ein Boden, welcher sich in chemischer und physikalischer Hinsicht sehr günstig verhält; kann doch vielleicht für landwirtschaftliche Kulturzwecke nicht den Enwartungen entsprechen, weil z. B. die Grundwasserverhältnisse ungünstig sind, weil er an stauender Nässe leidet etc.

In wie weit einige specifische Bestandteile einen an sich guten Boden unfruchtbar machen können, ist schon vorstehend auseinandergesetzt; so wird ein Boden bei einem höheren Gehalt an Chloriden, z. B. bei $0.1-0.25\,^0/_0$ Kochsalz, bei einem gewissen Gehalt an Schwefeleisen, Eisen- und Zinkvitriol unfruchtbar; auch leicht lösliche Magnesiumsalze, ja selbst Magnesiumkarbonat sind schädlich, wenn dessen Menge diejenige des gleichzeitig vorhandenen Calciumkarbonats überwiegt, während bei grösserem Gehalt des Bodens an letzterem auch der Gehalt an ersterem bedeutend gesteigert werden kann.

Die meist grosse Unfruchtbarkeit der Serpentinböden muss wohl auch auf den schädlichen Einfluss der leicht zersetzbaren und wasserhaltigen Silikate des Magnesiums zurückgeführt werden, besonders wenn der Boden sehr arm an Kalk ist.

Manchmal finden sich Böden, welche bei grosser Feinheit des Korns, beträchtlicher Tiefe und anscheinend günstiger physikalischer Beschaffenheit dennoch trotz kräftiger Düngung nur sehr geringe Ernteerträge liefern. Das ist z. B. der Fall bei einem Boden, welcher fast ausschliesslich aus feinem Quarzsand und feinpulverigem Humus unter reichlich beigemengten kleinen Muschelschalen oder kohlensaurem Calcium besteht. Ein ähnliches Verhalten der Unfruchtbarkeit zeigt sich bei dem sogenannten Moorkalk, einer überaus lockeren und feinkörnigen Masse, welcher fast ausschliesslich aus kohlensaurem Calcium oder aus einem Gemenge desselben mit feinem Quarzsande gebildet ist.

Solche und andere Verhältnisse sind daher in erster Linie mit zu berücksichtigen, um in der Beurteilung der Güte eines Bodens nicht fehl zu gehen. Geschieht dieses und wird ein Boden, wie vorstehend beschrieben ist, nach den verschiedensten Richtungen geprüft, wird derselbe also nicht allein auf chemische Zusammensetzung, sondern auch auf mechanische Beschaffenheit und die wichtigsten physikalischen Eigenschaften untersucht, so kann die Analyse des Bodens, so lückenhaft sie auch noch in mancher Hinsicht sein mag, doch vielfach recht wichtige Anhaltspunkte einerseits für die Bonitierung, andererseits für die grössere oder geringere Fruchtbarkeit bezw. für die anzuwendende Düngung und Bearbeitung geben.

So fand G. Thoms¹) durch Untersuchung einer Anzahl Böden vom rechten und linken Memelufer, dass die Qualität d. h. Fruchtbarkeit derselben in mehr oder weniger ausgesprochenen Beziehungen zum Mischungsverhältnis von Sand zu Thon — die Böden sind dort durchweg um so fruchtbarer, je höher der Thon- und je geringer der Sandgehalt ist — zum Kondensationsvermögen für Wasserdampf, zum Absorptionsvermögen für Ammoniak, zu den in 10% iger Salzsäure löslichen Bestandteilen (besonders Kali), zum Kalk-, Magnesia-, Phosphorsäure-, Stickstoff- und Gesamtkali-Gehalt, zur Differenz: Humus + chemisch gebundenes Wasser etc. steht.

¹⁾ G. Thoms, Zur Wertschätzung der Ackererden. Mitteilungen I. Riga 1888.

Neuerdings glaubt G. Thoms 1) eine direkte Beziehung zwischen der Fruchtbarkeit der Böden und deren absolutem Gehalt an Nährstoffen, vorwiegend an Phosphorsäure, gefunden zu haben und zieht aus zahlreichen Untersuchungen von Böden im Kreise Dorpat folgende Schlussfolgerungen:

- 1. "Der Phosphorsäuregehalt steht in ausgesprochener Beziehung zur Bodenqualität; denn die Ackerkrumen der besten Böden zeigen im Durchschnitt höheren Phosphorsäuregehalt, als die Ackerkrumen der Mittelböden, und letztere übertreffen die Ackerkrumen der schlechtesten Böden in demselben Sinne.
- 2. Auch die Untergrundsproben der besten Böden sind im Durchschnitt reicher an Phosphorsäure, als diejenigen der Mittelböden, und letztere wiederum reicher an diesem Pflanzennährstoff, als die Untergrundsproben der schlechtesten Böden.
- 3. Der Phosphorsäuregehalt der Untergrundsproben ist im Durchschnitt durchweg geringer, als derjenige der überliegenden Ackerkrumen. Daraus folgt, dass unter dem Einfluss der im Dorpater Kreise herrschenden Wirtschaftssysteme in der Regel eine Anreicherung, keine Erschöpfung des Bodens an Phosphorsäure stattgefunden hat.
- 4. Nicht nur hinsichtlich des Phosphorsäuregehaltes, sondern auch durch einen im Mittel höheren Stickstoff-, Kali- und Kalkgehalt übertreffen die Ackerkrumen der besten Böden diejenigen der mittelguten, und letztere sind den Ackerkrumen der schlechtesten Böden in demselben Sinne überlegen. Die intensivsten Relationen zeigt jedoch, wenn der Ausdruck gestattet ist, die Phosphorsäure.
- 5. Gleich den namhaft gemachten Bestandteilen steht auch die Krumentiefe in ausgesprochener Beziehung zur Bodenqualität.
- 6. Im Gegensatz zu den über die Verteilung der Phosphorsäure und des Stickstoffs gefundenen Verhältnissen haben sich die Untergrundsproben im Durchschnitt als reicher an Kali und Kalk gegenüber den zugehörigen Ackerkrumen erwiesen.
- 7. Die physikalischen Eigenschaften (Kondensationsfähigkeit für Wasserdampf, Ammoniakabsorption, Wasserkapacität, Schlämmanalyse Verhältnis von Sand und Thon —) betreffenden Mittelzahlen weichen bei den besten, mittelguten und schlechtesten Böden so wenig voneinander ab, dass sich aus den betreffenden analytischen Erhebungen auch keine scharf ausgesprochenen Beziehungen und zwar im Gegensatze zur Probe-Enquête, zu den Fruchtbarkeitsverhältnissen ableiten lassen vergl. oben. Diese auffallende Erscheinung dürfte aus der zwischen dem Norden Livlands und dem Süden Kurlands bestehenden klimatischen Differenz zu erklären sein."

Eine vollständige Boden-Untersuchung nach den verschiedensten Richtungen ist aber eine ausserordentlich langwierige Arbeit; es ist daher von jeher dahin gestrebt worden, durch einige wesentliche Bestimmungen rasch Aufschluss über die Güte eines Bodens zu erhalten, und es mögen hier diejenigen Bestimmungen und Eigenschaften, welche für die Beurteilung eines Bodens bis jetzt als besonders wichtig und entscheidend angesehen werden, noch Erwähnung finden.

Zu den wichtigsten Eigenschaften dieser Art werden gerechnet:

1. Das Verhalten des Bodens gegen Ammoniak.

Das Absorptionsvermögen für Ammoniak nach dem Verfahren von Knop S. 19 und S. 51.

Es wird Ammoniak gewählt, weil die Absorption desselben vorzugsweise rasch und leicht ermittelt werden kann; auch verhält sich die Absorption des Kalis im wesentlichen gleich mit der des Ammoniaks.

Die Absorptions-Koefficienten Knops schwanken von 0—134. Die Höhe der Absorption richtet sich in erster Linie nach dem Gehalt des Bodens an wasserhaltigen Silikaten (zeolithartigen Verbindungen und feinem, leicht aufschließbarem Thon); sie ist aber eine besonders grosse, wenn gleichzeitig Sesquioxydhydrate vorhanden sind, während letztere für sich allein nur wenig absorbieren. Diese beiden Gruppen lassen sich nicht einzeln

¹⁾ G. Thomas, Zur Wertschätzung der Ackererden. Mitteilungen II. Dorpat 1892, S. 105 und Journ. f. Landwirtschaft 1894, Bd. 42, S. 1.

bestimmen, aber über die Summe beider erhält man Kenntnis durch die Bestimmung der aufgeschlossenen Basen, zum Teil auch durch die Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers. Karbonate der alkalischen Erden und Gips absorbieren kein Ammoniak, auch nicht die wasserfreien Silikate oder Silikatgesteine, wenn diese ganz unverwittert und von dichtem Korn sind, wohl aber bei erdartig weicher und poröser Beschaffenheit und alsdann wiederum die "basischen" (pyroxenischen, wie Basalt und Basalttuff) mehr als die "sauren" Silikatgesteine (trachytischen, wie die Feldspate etc.). Es ist daher auch auf das Verhältnis der Kieselsäure zu den Sesquioxyden und Monoxyden in der Gesamtmenge der Silikate zu achten. Im allgemeinen wird um so mehr Ammoniak absorbiert, je mehr der Boden im verwitterten Zustande sich befindet, und für den Grad seiner Verwitterung hat man in der Menge der aufgeschlossenen Basen einen relativen Massstab. Beides aber ist auch für die Beurteilung der Güte und Fruchtbarkeit des Bodens von grossem Wert.

Es giebt von dieser Regel jedoch auch Ausnahmen; so beträgt z. B. bei Lössmergeln in Sachsen die Absorption nur 25 bei einem Gehalt von nur 3,06 % aufgeschlossenen Basen und 9,71 % Silikatbasen, und doch gehören diese Böden zu den fruchtbarsten, weil sie eine gleichförmig lockere, dabei eigentümlich feine Beschaffenheit, sowie in der natürlichen Lage eine grosse Tiefe besitzen.

2. Der Gehalt des Bodens an Humus und dessen Beschaffenheit.

Der Humus bedingt die günstigen Eigenschaften der Wasser- und Wärmeregulierung des Bodens und ist ferner eine anhaltende Quelle für die Stickstoffernährung der Pflanzen; gute Kulturböden enthalten 3—5 % Humus; je enger im allgemeinen das Verhältnis von organisch gebundenem Stickstoff zum Kohlenstoff ist, um so günstiger für die Fruchtbarkeit des Bodens; eine saure Beschaffenheit des Humus ist unter allen Umständen ungünstig für die Kultur eines Bodens. Vergl. S. 37.

8. Der Gehalt an kohlensauren Erden.

Die kohlensauren Salze von Kalk und Magnesia tiben eine günstige Wirkung auf die physikalische Beschaffenheit des Bodens und auf die Zersetzungsvorgänge in demselben aus.

Wenn Böden an Salzsäure nur $0.1-0.2^{\circ}/_{0}$ Kalk und an kohlensäurehaltiges Wasser nur sehr wenig Kalk abgeben, so kann man daraus schliessen, dass eine Zufuhr von Kalk oder Mergel eine günstige Wirkung ausüben wird.

Nach Knop kann man Thonböden mit einem Gehalt von $16-20^{\circ}/_{0}$ an Sesquioxyden, $2-3^{\circ}/_{0}$ an Monoxyden, $3-5^{\circ}/_{0}$ an kohlensaurem Calcium, $0.5-1.5^{\circ}/_{0}$ an kohlensaurem Magnesium, $8-20^{\circ}/_{0}$ an aufgeschlossenen Silikatbasen und mit einer Absorption von 50 bis 100 unter allen Umständen als Böden erster Klasse und, wenn sie noch $3-5^{\circ}/_{0}$ Humus enthalten, auch als Kulturböden erster Klasse bezeichnen.

4. Der Gehalt an Stickstoff, Phosphorsaure und Kali.

Gerade bei diesen 3 wichtigsten Pflanzennährstoffen giebt uns bis jetzt die chemische Analyse noch am wenigsten Aufschluss darüber, wie viel davon in einer für die Pflanzen leicht aufnehmbaren Form vorhanden ist. Nur für das Kali besitzen wir in der successiven Behandlung des Bodens mit kohlensäurehaltigem Wasser, mit kalter und heisser Salzsäure ein Mittel, uns einigermassen über den Grad der Löslichkeit des Kalis Rechenschaft zu geben. E. Wolff fand bei Untersuchung verschiedener Böden, dass durch kalte konzentrierte Salzsäure 0,0148—0,1489% Kali oder 0,8—9,6% des Gesamt-Kalis, durch heisse konzentrierte Salzsäure 0,0490—0,787% oder 2,6—32,3% vom Gesamt-Kali gelöst wurden. Nach Wolff ist für die Beurteilung der Löslichkeit des Kalis vorwiegend das Verhältnis von Kali zu der gleichzeitig in Lösung gegangenen Thonerde von Belang; denn die thonige Substanz ist gleichsam der Träger und das Bindemittel für das Kali, und dieses wird um so leichter für die Pflanzen zugänglich, je mehr der Thon mit demselben beladen ist. Je enger also das Verhältnis von dem Kali zu der in der gleichen Lösung enthaltenen Thonerde sich gestaltet, um so günstiger verhält sich die Löslichkeit des Kalis. Im all-

gemeinen schwankt das Verhältnis von Kali zur Thonerde in den Lösungen mit heisser Salzsäure und Schwefelsäure wie 1:3 bis über 1:20 und beträgt im Mittel 1:10.

- E. W. Hilgard 1) glaubt, dass man in der Bestimmung des Stickstoffgehaltes des Bodenhumus (Matière noire Grandeaus vergl. S. 73) ein Mittel besitzt, um das Stickstoffbedürfnis eines Bodens zu bestimmen; darnach wird sich bei $2^0/_0$ Humusstickstoff stets Stickstoffhunger im Boden zeigen, mag auch der Gesamtstickstoff des Bodens abnorm hoch sein. Ein Gehalt von $3^0/_0$ Humusstickstoff schliesst schon bei genügendem Kalkgehalt Stickstoffhunger aus und bei $5^0/_0$ lohnt sich die Stickstoffdüngung überhaupt nicht mehr.
- Ad. Mayer glaubt auf Grund statistischer Erhebungen, dass Böden, welche unter 0,07% in Säuren lösliche Phosphorsäure, unter 0,02% Kali, 0,1% Kalk und unter 0,1% Stickstoff enthalten, nicht für den Rübenbau mehr geeignet sind.

Neuerdings haben E. Risler und E. Colomb-Pradel³) auf Grund zahlreicher Boden-Untersuchungen noch bestimmtere Regeln für die Beurteilung des Düngebedürfnisses eines Bodens je nach seinem Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali aufgestellt. Sie fordern, dass ein Boden — nicht die Feinerde, sondern der natürliche Boden — mindestens je 1 pro Mille oder je 0,1% Stickstoff, Phosphorsäure und Kali — letztere löslich in Salpetersäure — enthalten soll.

Enthält ein Boden nur 1 pro Mille Stickstoff, so soll man für eine Weizenernte etwa $^{1}/_{3}$ — $^{1}/_{2}$ des in einer starken Weizenernte enthaltenen Stickstoffs, also ungefähr 31 bis 46 kg pro ha durch Düngung zufügen; enthält der Boden weniger als 1 pro Mille Stickstoff, so muss die Stickstoffgabe entsprechend auf 46—92 kg pro ha erhöht werden, während bei einem Gehalt von weniger als $^{1}/_{2}$ pro Mille Vorrats-Stickstoff eine Stickstoffdüngung keine lohnenden Weizenernten mehr liefert und der Boden für forstliche Kulturen verwendet werden soll.

Bei einem Gehalt von 1 pro Mille Phosphorsäure empfiehlt Joulie etwa 37 kg Phosphorsäure pro ha zuzuführen, bei einem Gehalt von $1^1/_4$ pro Mille nur 28 kg und bei einem solchen von 0.5 pro Mille dagegen 56 kg.

Enthält ein Boden 1 pro Mille in Salpetersäure lösliches Kali, so genügen meistens die im Stallmist oder sonst wie zugeführten Kalimengen, nämlich 50—60 kg für Weizen oder 70—80 kg für andere Früchte; weist der Boden dagegen einen geringeren Bestand als 1 pro Mille in Salpetersäure lösliches Kali auf, so sollen auch noch Kalisalze zugeführt werden.

Liebscher⁸) kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu folgenden Schlüssen:

- 1. Ein Kaligehalt von $0.15\,^0/_0$ oder weniger deutet auf ein starkes Kalibedürfnis des Bodens hin; ein Kaligehalt von 0.2—0.4 oder vielleicht bis $0.5\,^0/_0$ deutet auf ein mittleres Kalibedürfnis; ein Kaligehalt von $0.5\,^0/_0$ ist als hoch zu betrachten und lässt eine Kalidüngung nicht als rentabel erscheinen.
- 2. Bei der Phosphorsäure kommt es mehr auf die Löslichkeit derselben, als auf den absoluten Gehalt derselben im Boden an. Ein Gehalt von $0.07\,^{\circ}/_{0}$ oder weniger ist als gering zu bezeichnen, $0.07-0.085\,^{\circ}/_{0}$ als mittelmässig; $0.085-0.100\,^{\circ}/_{0}$ Phosphorsäure kann als befriedigend und $0.1-0.2\,^{\circ}/_{0}$ als gut bezeichnet werden.

Die Löslichkeit der Phosphorsäure würde als sehr günstig zu bezeichnen sein, wenn auf 1 Teil Phosphorsäure weniger als 40 Teile Eisenoxyd und Thonerde kommen, als günstig bei einem Verhältnis von 1:40—60 und als wenig günstig bei einem solchen von 1:60—90 und als sehr ungünstig bei einem solchen von 1 zu über 90.

B. Dyer⁴) geht von der Acidität des Wurzelsaftes aus; auf Grund zahlreicher Versuche glaubt er hierfür in $1^{0}/_{0}$ iger Citronensäure einen Ausdruck gefunden zu haben und kommt zu dem Schlusse, dass ein Boden mit $0.01^{0}/_{0}$ in $1^{0}/_{0}$ iger Citronensäure löslicher

¹⁾ Deutsche landw. Presse 1895, S. 490.

²⁾ Vergleiche Em. v. Proskowetz, Inwieweit vermag die chemische Bodenanalyse zur Bestimmung des Düngebedürfnisses des Bodens beizutragen? Wien 1888.

^{*)} Journ. f. Landwirtschaft 1895, Bd. 43, S. 49.

⁴⁾ Biedermann, Centralbl. f. Agrikultur-Chemie 1894, Bd. 23, S. 799.

Phosphorsäure ein Bedürfnis nach Phosphorsäure und bei 0,005 % in 1 % iger Citronensäure löslichem Kali ein solches nach Kali hat.

Über die Versuche M. Märckers vergl. S. 75 und 76.

Ich führe diese Regeln im Sinne der Verfasser hier an, glaube aber, dass wir noch weit davon entfernt sind, auf Grund der chemischen Analyse des Bodens solche bestimmte Düngungsvorschriften zu geben.

5. Bestimmung der im absorbierten Zustande in der Ackererde vorhandenen Nährstoffe (Kali, Kalk, Magnesia).

O. Kellner¹) hat gefunden, dass eine gesättigte Salmiaklösung das im Boden vorhandene, absorptiv gebundene Kali (und auch Kalk) in Lösung bringt, dagegen das in anderer Form vorhandene Kali nicht angreift.

Er sättigte verschiedene Böden mit Kali und liess dann Salmiaklösung darauf einwirken; die dadurch gelösten Kalimengen waren gleich den vorher absorbierten + den Mengen, welche der Boden im ursprünglichen Zustande ohne absorptiv zugeführtes Kali an die Salmiaklösung abgab. Kellner verfährt wie folgt:

20 g Boden werden in eine geräumige Platinschale gebracht und mit 50 ccm einer in der Kälte gesättigten Lösung reinen Salmiaks ½ Stunde lang auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren mit einem Platinspatel digeriert. Nach dem Absetzen des Bodens wird die überstehende Lösung durch ein kleines Filter gegossen und mit heissem Wasser nachgespült. Sodann wird die Operation von neuem mit 50 ccm Salmiaklösung in derselben Weise wiederholt, bis ein Teil des Filtrats beim Abdampfen über der Flamme keinen Rückstand mehr hinterlässt. Dieses wird nach 15—20 maligem Extrahieren erreicht; die Filtrate werden in einer Literflasche gesammelt, bis zur Marke verdünnt und in einem aliquoten Teil Kali, Kalk und Magnesia bestimmt.

Kellner hat sodann in einem Boden thunlichst viele Pflanzen (Erbsen) gezogen und die im Boden absorptiv gebundenen Basen Kali, Kalk und Magnesia vor und nach dem Wachstum nach vorstehendem Verfahren bestimmt; er findet, dass die von den Pflanzen aufgenommenen Mengen Kali und Kalk (für Magnesia traf dieses nicht zu) + den nach der Vegetation noch vorhandenen Mengen Kali und Kalk gleich waren den Mengen Kali und Kalk, welche vor dem Wachstum der Pflanzen im Boden im absorptiv gebundenen Zustande vorhanden waren. Kellner schließt hieraus, dass Kali und Kalk nur im absorptiv gebundenen oder gelösten Zustande zur Ernährung der Pflanzen dienen, dass sie dagegen aus schwer löslichen Verbindungen (wasserfreien Silikaten etc.) von den Wurzeln nicht aufgenommen werden.

Wenn sich diese Beobachtung auch allgemein auf anderen Bodenarten bestätigt, so ist dieses Verfahren ein wesentlicher Fortschritt in der Bodenanalyse.

6. Die wasserhaltende Kraft (oder die Wärmekapacität) des Bodens.

lm allgemeinen steigt und fällt die Wasserkapacität des Bodens (S. 51) mit dem Absorptionskoefficienten für Ammoniak; dieses ist aber nicht immer der Fall, weshalb eine jedesmalige Ermittelung gerade dieser Eigenschaft von Belang ist. Eine Wasserkapacität von 25—35% gilt im allgemeinen als günstig; niedrigere und wesentlich höhere Zahlen bedingen eine weniger gute physikalische Eigenschaft des Bodens.

R. Heinrich legt neben der Wasserkapacität auch grossen Wert auf die Bestimmung der Durchlüftbarkeit des Bodens (S. 63).

7. Das Wasseraufsaugungsvermögen (die Kapillaransiehung) des Bodens.

Die Fähigkeit der Wasserleitung aus den tieferen Schichten zur Oberfläche gilt chenfalls als wichtiger Massstab für die Beurteilung der Güte eines Bodens. Bei sehr thoniger, dichter Beschaffenheit des Bodens steigt das Wasser (nach S. 56) in 24 Stunden nur um 5—10 cm, bei geringerem Thongehalt um 10—20 cm und bei sehr günstiger physikalischer Beschaffenheit um 25—40 cm. Ein grösserer Thon- und Humusgehalt vermindert die Schnelligkeit und den Grad des Aufsteigens und ebenso ist das letztere ein verhältnismässig geringes bei sehr grobem Korn des Sandes.

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1887, Bd. 33, S. 359.

Ausser diesen als wesentlichst bezeichneten Anhaltspunkten zur Beurteilung der Ackererden sind noch einige andere besondere Vorschläge gemacht, welche hier kurz erwähnt werden mögen.

8. Bestimmung der organischen Substanz der "matière noire"

(Schwarzstoffes) von L. Grandeau.

L. Grandeau¹) glaubte seiner Zeit gefunden zu haben, dass die Fruchtbarkeit der Ackererden in direkter Beziehung stehe zu der Menge der an organische Substanz gebundenen, in Ammoniak löslichen Mineralstoffe (Phosphorsäure, Kali, Kalk), dass der Fruchtbarkeits-Unterschied verschiedener Bodenarten besonders mehr durch den Phosphorsäure-Gehalt des Ammoniak-Extrakts als durch den des Säure-Extrakts angezeigt wird. Behandelt man nämlich einen Boden mit verdünnter bezw. so viel Salzsäure, dass der vorhandene Kalk eben gelöst wird, wäscht den Boden mit Wasser aus, trocknet ihn an der Luft und fügt man dann zu dem von kohlensaurem Calcium befreiten Boden verdünntes Ammoniak (Ammoniak und destill. Wasser zu gleichen Teilen), so löst das Ammoniak organische Substanz und an diese gebundene Mineralstoffe, nämlich Phosphorsäure, Kali, Kalk auf, welche nach Verdampfen und Glühen des Extrakts ermittelt werden können.

O. Titsch²) und A. Tuxen konnten indes derartige Beziehungen zwischen der Menge der an organ. Substanz gebundenen und in Ammoniak löslichen Mineralstoffe (bezw. Phosphorsäure) und der Fruchtbarkeit der von ihnen untersuchten Böden nicht finden; Tuxen glaubt vielmehr, "dass die Menge von Stoffen, welche die Salzsäure durch das Freimachen des "Schwarzstoffes" aus der Erde zieht, massgebender ist, als die Bestimmung des Schwarzstoffes und seiner Phosphorsäure".

Im Anschluss hieran mag erwähnt sein, dass A. Petermann⁸) s. Z. glaubte in der Dialyse ein Mittel gefunden zu haben, die Güte eines Bodens zu bestimmen. Wenn man Boden in einen mit Pergamentpapier verschlossenen Dialysator⁴) bringt und diesen in eine grössere Schale mit destilliertem Wasser hängt, so giebt der Boden an das destillierte Wasser mehr oder weniger ab: Kalk, Magnesia, Eisen, Kali, Natron, Kieselsäure, Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure und auch organ. Substanz, welche durch Pergamentpapier diffundiert. Aus letzterem Verhalten glaubt Petermann wie schon in den 50er Jahren Risler schliessen zu sollen, "dass die Pflanzen einen Teil ihres Kohlenstoffs den organischen Substanzen des Bodens" verdanken.

9. Ermittelung der assimilierbaren Nährstoffe (der Fruchtbarkeit) des Bodens aus dem Gehalt der in demselben gewachsenen Pfianzen an Nährstoffen.

Da es bis jetzt nicht möglich ist, die Menge der assimilierbaren Nährstoffe durch die chemische Analyse direkt zu bestimmen — die Mineralsäuren führen zu viel, kohlensäurehaltiges Wasser zu wenig in Lösung —, so ist mehrfach der Versuch gemacht worden, aus dem Gehalt der in dem Boden gewachsenen Pflanzen an Nährstoffen auf einen grösseren oder geringeren assimilierbaren Gehalt des Bodens an diesen zu schliessen.

Weinhold⁵) verglich die Aschen der verschiedenen Unkräuter miteinander; er er wartete eine Ähnlichkeit der Aschen der auf demselben Boden gewachsenen Unkräuter

¹) L. Grandeau, Recherches expérim. sur le rôle des matières organ. du sol dans la nutrition des plantes. Vergl. dessen Handbuch d. agrik.-chem. Analyse. Berlin 1879, Seite 111.

²⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 26, S. 1.

³) Landw. Versuchs-Stationen 1872, S. 465 u. Bull. de l'Académie roy. de Belgique 1882, T. III, No. 1 im Centr.-Bl. f. Agrik.-Chem. 1883, S. 361.

⁴⁾ Das Pergamentpapier kann nicht mit Gummiring, sondern muss mit einem 1 cm dicken Platinband um den unteren verdickten Glasrand befestigt werden; auch ist zu berücksichtigen, dass das Pergamentpapier für sich allein Stoffe an destilliertes Wasser abgiebt, welche in Abzug gebracht werden müssen.

b) Landw. Versuchs-Stationen Bd. 4, S. 188 und Bd. 6, S. 50.

und glaubte, dass sich auf einem Boden nur solche Unkräuter entwickeln würden, für deren Gedeihen der Boden die günstigsten chemischen (und physikalischen) Bedingungen zeigt. A. Emmerling¹) analysierte die Aschen von Heusorten, verglich die Zusammensetzung derselben mit der mittleren Zusammensetzung normalen Heus und glaubte aus der Verschiedenheit zwischen beiden folgern zu dürfen, welche Nährstoffe in der fraglichen Wiese in ungenügendem Verhältnisse vorhanden seien. A. Atterberg²) hat die Haferpflanze zum Ausgang seiner Untersuchungen genommen und konnte in mehreren Fällen aus der Zusammensetzung der Asche des Hafers verschiedener Bodenarten schliessen, dass dem Boden bald Phosphorsäure, bald Stickstoff fehlte.

Hellriegel³) förderte diese Frage auf einer anderen Grundlage; er kultivierte Gerstenpflanzen in einem nahezu kalifreien Quarzsande, dem er eine Nährstofflösung zusetzte, in welcher nur der Kaligehalt schwankte. Der Kaligehalt des Strohes fiel je nach den gegebenen Kalimengen von 6,43 auf 0,40 % der Trockensubstanz und ist der letztere Gehalt das durchschnittliche Minimum an Kali für die betreffenden Organe der Gerstenpflanze. In den Körnern fiel der Kaligehalt bis auf 0,18 % der Trockensubstanz. Indem sich von dem gegebenen Kali 66—100 % in der Ernte wiederfand, glaubte Hellriegel auch bei den Kulturpflanzen des Feldes den Gehalt au assimilierbarem Kali — wie überhaupt die assimilierbaren Mineralstoffe — im Boden bestimmen zu können.

Gegen letztere Annahme lässt sich geltend machen, dass das Kali im Ackerboden sich in einer anderen Form, nämlich im absorbierten, also schwerer löslichen Zustande als im Quarzsande befindet, daher aus dem Verhalten der Pflanze gegen das im Quarzsande dargereichte Kali nicht auf das Verhalten gegen das im Boden enthaltene Kali geschlossen werden darf, wenngleich die Pflanzen auch das absorbierte Kali aufzunehmen vermögen. Da ferner die einzelnen Organe der Pflanzen einen verschiedenen Gehalt an Mineralstoffen aufweisen, so ist R. Heinrich⁴) der Ansicht, dass für besagten Zweck nicht die ganzen Pflanzen, sondern nur die einzelnen Organe untersucht werden dürfen, und hält er die Wurzeln der Pflanzen für das geeignetste Organ, weil sich in ihnen die Differenz des Nährstoffgehaltes (zwischen "arm" und "reich") am meisten und deutlicher zeigt, als in den höher gelegenen, jüngeren Pflanzenteilen. Als Kulturpflanze wählte er zunächst den Hafer, weil er auf den verschiedenartigsten Böden wächst.

Derselbe wurde teils auf sehr reichen, teils auf an assimilierbarem Stickstoff sehr armen Böden gezogen; letzterer wurde dann durch einseitige Düngung mit Stickstoff und Kali bezw. Stickstoff und Phosphorsäure erschöpft, um auch einen an Phosphorsäure bezw. Kali armen Boden zu erhalten. Auf diese Weise wurden in der Trockensubstanz der Haferwurzeln als Minima gefunden:

für	Stickstoff		0,500,60 %	für	Kalk		$0,37^{0}/_{0}^{5}$
n	Kali		0,08-0,10 ,	n	Magnesia .		0,01 ,
12	Phosphorsäure	•	0,08-0,10 ,	77	Schwefelsäure		0,03 , .

Unter diesen Minimalgehalten in den Haferwurzeln kann keine günstige Vegetation mehr erwartet werden. Je weiter sich aber die Gehalte in den Haferwurzeln von obigen Minimalzahlen entfernen, desto weniger wird die Zuführung von assimilierbaren Nährstoffen durch die künstliche Düngung erforderlich sein. Weist die Trockensubstanz einer Haferwurzel z. B. folgende Gehalte auf:

			I. Fall	2. Fall	3. Fall
Stickstoff			1,24 %	0,82 0/0	0,51 %
Kali			0,87 "	1,23 ,	0,36 ,
Phosphorsäure			0,18 ,	0,53 "	0,21 ",

¹⁾ Landw. Wochenb. f. Schleswig-Holstein 1875, No. 24 und 25.

²⁾ Landw. Jahrbücher 1886, S. 415 und 1887, S. 757.

³⁾ Jahresbericht f. Agrikultur-Chemic 1867, S. 117.

⁴⁾ R. Heinrich, Grundlagen zur Beurteilung der Ackerkrume. Wismar 1882, S. 49 u. ff.

⁵) Diese Zahl drückt wahrscheinlich nicht das Minimum aus, sondern muss vielleicht noch weiter herabgesetzt werden.

so ist im 1. Fall nur eine Düngung von Phosphorsäure, im 2. und 3. Fall nur die von Stickstoff angezeigt.

Je ärmer die Wurzeln an Nährstoffen sind, desto ärmer ist die betreffende Ackerkrume; je reichlicher die normalen Wurzeln Nährstoffe enthalten, desto reicher muss auch der Boden sein, dem sie ihre Nährstoffe entzogen haben.

Wenn die Pflanzenwurzeln einen hohen Gehalt an Nährstoffen aufweisen und der Boden gleichzeitig eine hohe absolute Menge Nährstoffe enthält, dann kann der Landwirt die weitere Aufschliessung der Bodenbestandteile dem normalen Verlauf der Verwitterung überlassen und braucht in dem vollen Ersatz der entzogenen Nährstoffe nicht ängstlich zu sein. Ist der absolute Gehalt des Bodens ein hoher, der Gehalt der Pflanzenwurzeln aber ein geringer, so kommt es nur darauf an, durch entsprechende Kulturen, durch Anwendung von Stalldünger und indirekt wirkenden Düngemitteln (Gips, Kalk, Kochsalz) den Vorrat aufzuschliessen und in eine assimilierbare Form überzuführen.

A. v. Dikow') hat die Versuche Heinrichs bei der Gerstenpflanze auf einem mageren, mehrere Jahre nicht gedüngten Sandboden unter Anwendung steigender Düngermengen nachgeprüft und schliesst aus den Versuchen, dass das Gesetz des Minimums von Heinrich als richtig anzusehen, das Gesetz des Maximums wahrscheinlich ist, dass die Wurzeln der Pflanzen wohl das Düngerbedürfnis derselben anzeigen, dass aber der Nährstoffgehalt der Wurzeln nicht als Massstab für die Menge der assimilierbaren Nährstoffe im Boden dienen kann; nur dann, wenn der Nährstoffgehalt der Wurzeln das Maximum erreicht, ist der Zweck der Düngung zur Produktion der grösstmöglichen Menge organischer Substanz als erreicht anzusehen.

Haessner²) schliesst aus seinen Versuchen, nach denen der Gehalt der gedüngten Gerstenwurzeln an Stickstoff und Phosphorsäure mit dem Gehalt der Wurzeln von ungedüngten Parzellen gleich war, die Unhaltbarkeit der Ansicht Heinrichs; jedoch ist nicht ausgeschlossen, das der benutzte Boden noch hinreichend assimilierbare Nährstoffe enthielt.

A. Helmkampf³) glaubt, dass die Pflanzenanalyse in Verbindung mit einem Düngungsversuch geeignet ist, die Düngungsbedürftigkeit eines Bodens anzugeben, und schlägt folgendes Verfahren vor:

"Soll der Nährstoffzustand eines Ackers geprüft werden, so ist zunächst die Anstellung eines Düngungsversuches (mit Halmfrucht) erforderlich. Sodann wird zur Zeit der Blüte einer jeden Parzelle ein Durchschnittsmuster der auf ihr gewachsenen Pflanzenmasse entnommen und analysiert. Zeigt sich nun, dass der Gehalt der Pflanzen infolge der Düngung mit einem Nährstoff an diesem eine Steigerung erfährt, so folgt daraus die Düngungsbedürftigkeit für diesen Stoff; bleibt aber andererseits trotz Düngung der Gehalt überall der gleiche, so ist auf genügenden Vorrat im Acker zu schliessen."

H. Joulie⁴) sucht durch zahlreiche Untersuchungen zu ermitteln, was ein fruchtbarer Boden enthalten muss, und benutzt die so gewonnenen Werte zur Beurteilung anderer Ackererden; ist dann der betreffende Pflanzenwuchs zur Zeit der Blüte und Reife ein befriedigender, so war die Düngung eine richtige, ist aber der Erfolg ungünstig, so wird die Pflanze analysiert und aus der Zusammensetzung im Vergleich zur typischen Durchschnitts-Zusammensetzung derselben Pflanze, welche durch die Untersuchung zahlreicher am besten und vollkommensten ausgewachsener Einzelpflanzen gefunden ist, ersehen, was der ersteren Pflanze fehlt.

Auch M. Märcker⁵) lässt eine Analyse des Bodens gleichsam durch die Pflanze ausführen, indem er ermittelt, wie grosse Mengen gewisser Nährstoffe — zunächst der Phosphorsäure — durch die Pflanzen aus Bodenarten von verschiedener Beschaffenheit

¹⁾ Journ. f. Landwirtschaft 1891, Bd. 39, S. 134.

³) Haessner, Untersuchungen über den Nährstoffgehalt in den Wurzeln und Körnern der Gerste und Verhalten derselben zu den im Boden vorhandenen assimilierbaren Pflanzennährstoffen. 1887.

⁸⁾ Journ. f. Landwirtschaft 1892 Bd. 40, S. 85.

⁴⁾ Journ. d'agric. Bd. I, No. 1086, S. 89.

⁵⁾ Jahrbuch der Versuchs-Station Halle, 1890.

aufgenommen werden können. Dabei stellte sich heraus, dass die Aufnahme der Phosphorsäure durch die Pflanze sich mit der Löslichkeit der Phosphorsäure im Boden steigerte, dass die von der Pflanze aufgenommene Phosphorsäure in geradem Verhältnis zu der durch Ammoniumcitrat (Petermann) aus dem Boden gelösten Phosphorsäure steht. Deshalb glaubt M. Märcker in dem Ammoniumcitrat oder nach anderen Versuchen in einer $5\,^0/_0$ igen Citronensäurelösung ein Mittel zur Bestimmung der bodenlöslichen, d. h. der jedesmal für die Pflanze aufnahmefähigen Phosphorsäure gefunden zu haben.

10. Schädliche Bestandteile des Bodens.

Wenn ein Boden neben saurem Humus (S. 37) gleichzeitig mehr oder weniger Eisenoxydul enthält, so ist dieses ein Zeichen mangelhafter Durchlüftung, die unter Umständen eine sog. sauere Vegetation (Sauergräser, Moos etc.) zur Folge hat. Alsdann muss in erster Linie auf eine zweckmässige Durchlüftung, sei es durch Entwässerung (Drainage) oder durch Aufbesserung der physikalischen Eigenschaften, der dicht geschlossenen Ackerkrume hingearbeitet werden. Auch ist die Anwendung von gebranntem Kalk oder von diesem und einem Kalisalz oder von Mergel oder von Holzasche angezeigt.

Als direkt sehr schädlich ist "Schwefelkies" bezw. "Wasserkies" in einem Boden zu bezeichnen, weil er bei der Zersetzung die für Pflanzen giftige freie Schwefelsäure und ferner ebenso giftiges Ferrosulfat liefert. Letzteres setzt sich im Boden allerdings bald mit kohlensauren Salzen um, indem sich z. B. schwefelsaures Calcium und Ferrihydroxyd bildet. Letzteres ist unschädlich, 1) das schwefelsaure Calcium aber leichter löslich als kohlensaures Calcium, und so kann für den Anfang der Eisenvitriol sogar eine günstige, d. h. indirekt düngende Wirkung äussern. Das hält aber nur so lange an, als Vorrat an kohlensauren Salzen vorhanden ist.

Auch andere leicht zersetzbare Schwefelverbindungen, wie Schwefelcalcium Zinkblende etc., sind schädlich im Boden. Schwefelcalcium gelangt z. B. mitunter in den Abfällen der Soda- und Pottasche-Fabriken (nach Leblancs Verfahren), ferner in den Abfällen von Gasfabriken als Gaskalk zur Anwendung; letzterer enthält gleichzeitig schädliche unterschwefligsaure Salze, teerige Produkte und vor allem Rhodanammonium, welches letztere schon in sehr geringen Mengen (0,05—0,1 g pro 1 Quadratfuss Boden) giftig auf die Pflanzen wirkt.

Zinkblende (Schwefelzink) zersetzt sich im Boden leicht zu schwefelsaurem Zink, welches für sich in einer Menge von 5-10 mg pro 1 l Nährlösung schon Pflanzen zum Absterben bringt. Unlösliche Zinkverbindungen, z. B. kohlensaures Zink, wirken nicht oder nur dann schädlich, wenn sie infolge reichlicher Kohlensäurebildung und genügenden Wassers in Lösung gebracht werden. Es kann daher mitunter zinkvitriolhaltiges Wasser lange Zeit zur Berieselung von Wiesen benutzt werden, ohne dass eine schädliche Wirkung zu Tage tritt, nämlich dann, wenn der Boden reich an kohlensauren Erden (und Humus) 2) ist, mit denen sich das schwefelsaure Zink zu schwefelsauren Erden (Kalk, Magnesia) und zu unlöslichem, kohlensaurem Zink umsetzt. Dieser Umsetzungsprozess hat aber zur Folge, dass die schwefelsauren Salze, auch gebildetes schwefelsaures Kalium als löslich mit dem Rieselwasser aus dem Boden weggeführt werden, so dass letzterer an Pflanzennährstoffen mehr und mehr verarmt, während sich das Zink in ihm anhäuft. Zu der direkt schädlichen Wirkung des Zinkvitriols gesellt sich dann die indirekt schädliche Wirkung, welche die Böden nicht selten ganz ertraglos macht. Ebenso wie Schwefelkies und Eisenvitriol. Zinkblende und Zinkvitriol verhält sich Schwefelkupfer und Kupfervitriol; nur scheint Kupfervitriol als solcher nicht so giftig für Pflanzen wie Zinkvitriol zu sein; nach vorläufigen hiesigen Versuchen gedeihen Mais und Bohnen bei einem Gehalt von 10 mg Kupfervitriol pro 1 l Nährlösung ganz normal, die schädliche Wirkung beginnt erst bei 15-20 mg pro 1 l.

¹⁾ Das Ferrihydroxyd wird erst bei grösseren Mengen schädlich für Boden, indem es die Poren desselben verschliesst, also die Durchlüftbarkeit beeinträchtigt und dadurch versauernd wirkt.

²⁾ Auch der Humus bildet mit dem Zinkvitriol unlösliches humussaures Zink.

Um derartig beschädigte Böden wieder aufzubessern, empfiehlt sich in erster Linie unter Umbrechen derselben eine starke Kälkung oder Mergelung.

Als äusserst giftiger Bestandteil ist auch die arsenige Säure aufzuführen, welche mitunter durch Abwasser aus Gerbereien, Färbereien und Farbfabriken etc. in den Boden gelangen kann.

Nach Fr. Nobbe bringt schon 1 mg arsenige Säure pro 1 l Nährlösung messbare Wachstumsstörungen hervor, während es nach des Verfassers Versuchen im Boden — vielleicht infolge Verflüchtigung durch Bildung von Arsenwasserstoff — nicht so stark schädlich zu wirken scheint; die nachteiligen Wirkungen machten sich jedoch im Boden auch schon bei geringen Mengen, nämlich 0,025 % deutlich geltend.

Zu den direkt schädlichen Bestandteilen der Ackererde gehören ferner lösliche Salze in größerer Menge, so Chlornatrium (Kochsalz), Chlorcalcium, Chlormagnesium, wie sie mitunter durch Überschwemmungen mit Meerwasser oder durch Berieselung mit Abwasser aus Steinkohlengruben, Salinen, Kalisalz-Bergwerken, Sodafabriken (nach dem Ammoniak-Verfahren) im Boden auftreten können. Wie schon oben bemerkt, wird ein Gehalt von 0,1—0,25% kochsalz im Boden als nachteilig angesehen. Chlorcalcium und Chlormagnesium scheinen an sich nicht so stark schädlich zu sein, als Chlornatrium. Bei hinreichender Feuchtigkeit äussern die löslichen Salze häufig keine schädliche Wirkung, sondern erst beim Austrocknen des Bodens (im Sommer), wo die Bodenlösung konzentrierter wird; denn die Pflanzen gedeihen normal nur in Nährsalzlösungen von 1 pro Mille, sind aber gegen eine einseitige Salzlösung noch empfindlicher.

Treten derartige salzhaltige Wässer wiederholt auf einen Boden, so lagern sich nach Ad. Mayer die Thonteilchen dichter aneinander, der Boden wird "dicht geschlämmt"; ferner entführen sie dem Boden durch Wechselzersetzung und auch durch ihre stärker lösende Wirkung, gegenüber gewöhnlichem Wasser, wichtige Nährstoffe, besonders Kali (Chlornatrium löst auch Kalk und Magnesia), so dass infolge dessen die Erträge ebenfalls nachlassen. Diese lösende Wirkung äussern die Salze schon deutlich, wenn sie in einer Menge von 0,5 g pro Liter vorhanden sind; die schädliche Wirkung kann durch einen gleichzeitig vorhandenen, verhältnismässig hohen Kaligehalt des Wassers zum Teil ausgeglichen werden.

Bei Böden, welche durch Salze dieser Art, besonders durch Kochsalz, verdorben sind, wird Anbau solcher Pflanzen empfohlen, welche wie Kohl, Raps oder Gerste (wegen der flachen Bewurzelung) verhältnismässig viel Salz vertragen; bei den durch Überschwemmungen mit Meerwasser beschädigten Böden hat sich nach Ad. Mayer auch eine Düngung mit Stickstoff (Salpeter) als günstig erwiesen, ebenso der Anbau von bodenlockernden Gewächsen (z. B. Klee und sonstigen tiefwurzelnden Pflanzen); dabei soll man den Boden vor Winter in rauhe Furchen legen, damit der Frost auf ihn einwirken kann und die Salzteilchen den Winter über besser in den Untergrund gewaschen werden.

Ausser den Chloriden kommt mitunter auch kohlensaures Natrium im Boden als schädlich lösliches Salz vor, so z.B. im Boden der ungarischen Pussta, wo es bei geringer Bodenfeuchtigkeit vorübergende Unfruchtbarkeit hervorruft; Sprengel fand in einer unfruchtbaren Ackererde aus Portorico 0,66% kohlensaures Natrium.

Auf die Nachteile, welche Magnesiumsalze, auch sogar Magnesiumkarbonat haben, wenn letzteres in grösserer Menge als Calciumkarbonat vorhanden ist, habe ich schon S. 68 hingewiesen.

Auf diese und andere aussergewöhnliche Bestandteile ist unter Umständen ebenfalls Rücksicht zu nehmen, wenn es sich um Beurteilung der Güte und Fruchtbarkeit eines Bodens haudelt. Wer sich eingehender darüber, wie die vorstehend aufgeführten aussergewöhnlichen Bestandteile nachteilig auf Boden und Pflanzen wirken, unterrichten will, den verweise ich auf meine Schrift: "Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen etc.". Berlin 1887. (Neue Auflage in Bearbeitung begriffen.)

B. Untersuchung der Moorböden.

Von

Dr. Br. Tacke,

Vorsteher der Moor-Versuchs-Station zu Bremen.

Im allgemeinen gelten für die physikalische und chemische Untersuchung des Moorbodens dieselben Regeln, wie für diejenige der mineralischen Bodenarten. Die Eigenartigkeit des erstgenannten macht jedoch im besonderen eine Menge von Abänderungen notwendig, so dass es ratsam ist, die Analyse der Moorbodenarten getrennt für sich zu behandeln.

Im folgenden sollen die Methoden beschrieben werden, welche für die Untersuchung des Moorbodens von der Moor-Versuchs-Station ausgearbeitet und augenblicklich an derselben in Gebrauch sind. Wenn dieselben in der einen oder anderen Richtung noch nicht die erwünschte Erweiterung und Vervollständigung gefunden haben, so liegt das einmal an der Neuheit des Gegenstandes, für welchen fast keine Vorarbeiten vorlagen, dann an der Fülle anderer herantretender wichtiger Fragen, welche die Zeit und Arbeitskraft der Station in Anspruch nahmen.

Im grossen und ganzen soll die Darstellung dem bei der Untersuchung von Mineral-Böden eingehaltenen Gange folgen; es kann daher auf manches zurückverwiesen werden. Die Besonderheiten der Moorboden-Untersuchung werden dagegen eingehende Besprechung finden.

I. Probenahme.

Abgesehen von den für alle Bodenarten gleichmässig geltenden Vorschriften über die Probenahme zum Zwecke chemischer und physikalischer Untersuchung auch hier sei vor allem auf die Erlangung einer wahren Durchschnittsprobe hingewiesen — ist bei der Entnahme von Moorproben folgendes besonders zu beachten: Wegen der häufig sehr verschiedenen Beschaffenheit der obersten, für die Pflanzen zunächst in Betracht kommenden Schicht und der tieferen Moorschichten ist ein Getrennthalten derselben bei der Probenahme unerlässlich. Die Untersuchung der tieferen Moorschichten, soweit sie durch die Entwässerungsgräben abgeschnitten werden, soll Auskunft darüber geben, ob der Vorrat an Pflanzennährstoffen auf grössere Tiefe hin anhält, sowie notwendige Aufschlüsse über den Zersetzungszustand und das Verhalten der tieferen Moorschichten bei Entwässerung und Durchlüftung liefern. Dann ist zu berücksichtigen, dass beim Ausheben der zahlreichen Entwässerungsgräben nicht unerhebliche Mengen aus den unteren Moorlagen auf die Oberfläche geschafft und über dieselbe verteilt werden, die Beschaffenheit der späteren Kulturschicht also wesentlich beeinflussen. Nicht selten finden sich zudem in den tieferen Schichten pflanzenschädliche Stoffe, welche, auf die Oberfläche gebracht, äusserst giftig auf die Vegetation derselben wirken. Der mineralische Untergrund, falls er bei Mooren von geringer Mächtigkeit durch die Gräben angeschnitten wird, ist ebenfalls auf pflanzenschädliche Substanzen zu untersuchen, dann, wenn z. B. eine Sanddeckkultur geplant wird, auch auf seine Eignung zum Bedeckungsmaterial in physikalischer Hinsicht.

Alle diese Erwägungen haben zur Aufstellung einer Vorschrift für die Entnahme von Bodenproben seitens der Moor-Versuchs-Station geführt, welche im Wortlaut hier folgt. Besonders sei noch hervorgehoben, dass die Moorproben in ihrem natürlichen Zustand, also möglichst frisch, nicht etwa an der Luft vorge-

trocknet, zur Untersuchung gelangen müssen, da nur so, wie weiter unten ausgeführt werden wird, richtige Anhaltspunkte für die Beurteilung der fraglichen Moorflächen gewonnen werden können.

Instruktion sur Entnahme von Moorproben behufs chemischer und physikalischer Untersuchung.

"Da die chemischen und physikalischen Eigenschaften der zu land- und forstwirtschaftlicher Benutzung bestimmten Moore das Gedeihen der Kulturen wesentlich beeinflussen und sehr häufig für die Art und Weise der Benutzung massgebend sind, so empfiehlt es sich, vor der Inangriffnahme irgend welcher Kultur auf Flächen, über deren Verwertbarkeit genügende Erfahrungen noch nicht vorliegen — neben Feststellung der Wasser-Verhältnisse und sonstiger die Vegetation beeinflussenden Faktoren — den Boden auf seine chemische Zusammensetzung und diejenigen physikalischen Eigenschaften zu prüfen, welche für das Pflanzenwachstum besonders wichtig sind.

Soll aber die Untersuchung einwurfsfreie Resultate ergeben, so ist es vor allem geboten, bei der Entnahme der Proben die grösste Sorgfalt und alle Vorsichtsmassregeln zu beachten, um denselben den Charakter der Durchschnittsproben zu sichern.

Zu dem Zweck stelle man zunächst durch Beobachtung des augenblicklichen Pflanzenwuchses fest, ob die in Betracht kommenden Ländereien

- a) einen einheitlichen Charakter tragen,
- b) bedeutende Verschiedenheiten aufweisen.

Im Falle a vertheile man die Probenahme gleichmässig über die ganze Fläche in der Weise, dass man an möglichst vielen Stellen

- 1. Proben von ca. 1-2 kg von der Oberfläche bis zu 20 cm Tiefe,
- 2. Proben von ca. 1—2 kg von 20 cm Tiefe bis zur Sohlentiefe der vorhandenen oder noch zu ziehenden Entwässerungsgräben aushebt.
- Für den Fall, dass die Gräben schon in den mineralischen Untergrund einschneiden, halte man den mineralischen Teil (Probe 3) von dem moorigen Teil der Probe 2 gesondert.

Im Falle b behandele man jede einzelne der untereinander verschiedenen Flächen für sich und entnehme somit weitere Proben: 1 a, 2 a etc., 1 b etc.

Sämtliche Proben sub 1 werden auf das sorgfältigste durcheinander gemischt, daraus ein Durchschnittsmuster von 2-3 kg entnommen und in einen vorher mit unauslöschlicher Farbe numerierten Beutel verpackt. — Es ist wünschenswert, dass der Durchschnittsprobe 1 ein unverletztes charakteristisches Stück der ursprünglichen Bodennarbe (Gras-, Heide-, Moor-Narbe) beigelegt werde.

Ebenso die Proben sub 2, sub 3, sub 1 a etc. etc.

Finden sich in der Nähe des Moores oder in erreichbarer Tiefe des Untergrundes mineralische Bodenarten: Sand, Lehm, Mergel, Wiesenkalk u. dergl., welche möglicherweise für die Meliorierung des Moorbodens Bedeutung gewinnen können, so sind auch hiervon Durchschnittsproben von $1-1^1/2$ kg zu entnehmen und mit einer genauen Beschreibung der Lagerungsverhältnisse, des räumlichen Umfanges etc. zu versehen."

II. Vorbereitung zur Analyse und physikalische Untersuchung.

Für die Beurteilung der Güte und Kulturfähigkeit eines Moorbodens ist es sehr wesentlich, den Grad der Zersetzung zu bestimmen, in welchem sich die moorbildenden Pflanzen befinden. Es ist schwierig, hierfür bestimmte Vorschriften zu geben; nur durch Vergleichungen einer grossen Reihe der verschiedenartigsten Moorbildungen in den verschiedensten Zuständen der Humifikation ist es möglich, Sicherheit in der Beurteilung des Zersetzungszustandes zu erlangen.

Im allgemeinen lässt sich Folgendes sagen: Ist die Zersetzung der moorbildenden Pflanzenreste soweit vorgeschritten, dass die Struktur derselben mit blossem

Auge nicht mehr erkennbar ist und das ganze Bodenmuster erdig und mehr oder weniger krümelig erscheint, so kann die Moorsubstanz als vorzüglich zersetzt bezeichnet werden. Von vornherein darf als wahrscheinlich, wenn auch nicht als sicher, angenommen werden, dass ein solcher Moorboden einen verhältnismässig grossen Vorrat an Stickstoff und meistens auch an Kalk enthält. weit vorgeschrittener Humifikation sind zahlreiche in ihrer Struktur z. B. noch erhaltene Pflanzenreste erkennbar; der betreffende Moorboden wird als gut oder ziemlich gut zersetzt zu bezeichnen sein. Sind fast alle Pflanzenteile noch vollkommen erhalten, mit wenig erdigen Beimengungen, unter Umständen noch sperrig, so ist die Moorsubstanz mässig oder schlecht humifiziert. Trotz vollkommener Erhaltung der äusseren Struktur kann der Zerfall im Innern der Pflanzenreste so weit gediehen sein, dass sie z. B. beim Zerreiben zwischen den Fingern vollständig erdig erscheinen. Ein so beschaffenes Moor wird sich sehr schnell durch die Einwirkung der Atmosphärilien vollkommen zersetzen, es ist als vorläufig noch mässig zersetzt, aber als leicht zersetzlich zu charakterisieren. — In jedem Fall wird bei den Moorböden von unvollkommenem Zersetzungszustand nach der Anlage der Entwässerungsgräben eine mehr oder weniger beträchtliche Verdichtung und eine dadurch verursachte Senkung der Mooroberfläche eintreten, worauf bei dem Vorschlag von Kulturmassregeln notwendiger Weise hingewiesen werden muss.

Vor allem ist die Bestimmung der Pflanzen, aus denen das Moor entstanden und mit denen es bestanden ist, äusserst wertvoll. Sie lässt in den meisten Fällen sofort erkennen, ob wir es mit einem von Natur graswüchsigen sog. Niederungsmoor oder mit einer vorwiegend aus Heide und Torfmoosen entstandenen Hochmoorbildung oder besser einem Heide-Moostorfmoore zu thun haben. Durch zahlreiche Untersuchungen der Moor-Versuchs-Station ist dargethan, dass die erstgenannten bedeutend kalkreicher sind als die letzteren. Als obere Grenze des Kalkgehaltes für die Heide-Moostorfmoore wurde $0.5\,^{\rm o}/_{\rm o}$ auf Trockensubstanz berechnet, als untere Grenze für die ausgesprochen graswüchsigen Moore 2,5 %, freigedacht von zufälligen Bestandteilen, ebenfalls auf Trockensubstanz berechnet, festgesetzt. Zwischen beiden finden sich selbstverständlich zahlreiche Übergänge, auch können in demselben Moore durch eine Veränderung der Vegetationsbedingungen niederungsmoorartige und hochmoorartige Schichten in abwechselnder Lagerung entstanden sein. Jedenfalls giebt die Erkenntnis, welche Art von Moorboden vorliegt, schon für die analytische Untersuchung, die Bestimmung der Zersetzungsfähigkeit u. dergl. wertvolle Winke. Aus diesen Gründen verlangt die obenstehende Instruktion auch die Einsendung eines eharakteristischen Narbenstückes der betreffenden Moorflächen.

Die besprochenen Beobachtungen sind nur an der frischen Moorsubstanz mit Sicherheit anzustellen und werden daher am besten vor jeder weiteren Verarbeitung ausgeführt.

Der Wassergehalt der Moorproben, soweit er sich von vornherein beurteilen lässt, verdient ebenfalls Beachtung, da durch das Abzapfen des Wassers aus sehr wasserreichen Mooren eine bedeutende Volumverminderung der Moormasse eintritt.

Im allgemeinen ist die Untersuchung der rein organischen und der mit Mineralsubstanzen (Sand, Kalk, Thon) in grösserer oder kleinerer Menge gemischten sog. anmoorigen Böden gleich; vorteilhafter Weise schenkt man jedoch diesen Verhältnissen schon bei der Vorbereitung zur Analyse Beachtung, da man dadurch wertvolle Anhaltspunkte für die Analyse selbst erhält.

Die analytische Untersuchung der Bodenproben liefert nur dann sichere Anhaltspunkte für den Vorschlag von Kultivierungsmassnahmen, wenn es möglich ist,

die ermittelte Zusammensetzung mit derjenigen von Böden zu vergleichen, welche schon in Kultur sind, deren Fruchtbarkeit bekannt und bei denen die Zweckmässigkeit der Meliorierung durch den Erfolg bewiesen ist. Bei der ausserordentlichen Verschiedenheit der Moorböden in Bezug auf den Zersetzungszustand, den Gehalt an Mineralstoffen, die Dichtigkeit der Lagerung können jedoch die prozentigen Zahlen der Analyse nicht viel besagen. Enthält z. B. ein mit Sand gemischter Moorboden A in Procenten der Trockensubstanz 1,5 % Stickstoff, ein von Sand freier B dagegen 3 % Stickstoff, so würde der Schluss, dass der letztere der an diesem wichtigen Pflanzennährstoff reichere sei, durchaus unsicher sein, denn da 1 cbm des natürlichen Bodens A z. B. 680 kg feste Stoffe (trocken gedacht), 1 cbm des Bodens B dagegen nur 250 kg derselben enthalten kann, so ergiebt sich, dass auf einem Hektar bis zur Tiefe von 20 cm an Stickstoff vorhanden sind

im Moorboden A 20400 kg, B 15000 ,

dass also entgegen der durch die prozentigen Zahlen gewonnenen Anschauung der Boden A der stickstoffreichere ist.

Daher ist es, um eine sichere Vorstellung über die den Pflanzen in einer bestimmten Schicht zugängliche Nährstoffmenge zu erlangen, bei den Moorbodenarten in noch viel höherem Masse als bei den mineralischen Böden notwendig, das scheinbare specifische Gewicht oder das Volumengewicht zu ermitteln.

Bei den unter Beachtung der oben gegebenen Instruktion entnommenen und zur Untersuchung von auswärts eingeschickten Proben wird dieses nach dem an der Moor-Versuchs-Station üblichen Verfahren in folgender Weise ausgeführt: Die Moorprobe wird sorgfältig gemischt und mit den Händen so dicht zusammengepresst, als es ohne Aufbietung übermässiger Kraft geht; nach Herstellung einer ebenen Fläche wird aus derselben mit Hilfe einer vorher tarierten Blechform ein Würfel von 10 oder 15 cm Höhe entsprechend 1000 bezw. 3375 ccm Inhalt ausgestochen, gewogen, die Moorsubstanz auf Hürden flach ausgebreitet, im Trockenschrank bei mässiger Temperatur (90°) lufttrocken gemacht und nach dem Erkalten wieder gewogen. Die Masse lässt sich dann leicht zerkleinern bezw. mahlen. leistet eine Excelsiormühle für Hand- oder Maschinenbetrieb mit verstellbarer Mahlscheibe vorzügliche Dienste, 1) vergl. auch unter "Futtermittel". Die so gewonnene lufttrockne Probe dient auch zur chemischen Analyse; in derselben wird (s. u.) eine Bestimmung der Trockensubstanz ausgeführt; damit erhält man die nötigen Daten, um berechnen zu können, wie viel z. B. 1 cbm des natürlichen Moores an frischer und durchaus trocken gedachter Substanz enthält, und man kann dann leicht mit Hilfe der prozentigen Zahlen der Analyse den absoluten Gehalt einer beliebigen Bodenmenge an wertbestimmenden Stoffen ermitteln.

Das beschriebene Verfahren ist allerdings nicht vollkommen einwandsfrei. Die Veränderung im Wassergehalt und in der Lagerung der Moorteilchen bei der Probenahme und dem Transport wird die Grösse des Volumengewichts in gewissem Grade beeinflussen. Die Untersuchungen über die Ausmittlung einer handlichen Methode zur Bestimmung des Volumengewichtes, unter Berücksichtigung der genannten Faktoren haben zur Konstruktion eines geeigneten Volumenometers geführt. 2) Bedenkt man aber einerseits, dass man bei obigem Verfahren fast nie die feste Lagerung der Moorteilchen wie im natürlichen Moore erreicht, also jedenfalls die Bestimmung

¹⁾ Zu beziehen von dem Grusonwerk Friedr. Krupp in Buckau-Magdeburg.

³⁾ B. Tacke, Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 39.

des Volumengewichtes und infolgedessen der in einem bestimmten Bodenvolumen vorhandenen Nährstoffmengen eher etwas zu niedrig als zu hoch ausfällt, — die vorzuschlagenden Kulturmassnahmen werden hierdurch nicht beeinflusst — und dass vor allem das Verfahren seit Jahren sich praktisch bewährt hat, zieht man andererseits in Erwägung, dass es sehr schwer ist, dasselbe durch ein anderes zu ersetzen, welches ebenso einfach ist, ohne an die Intelligenz und Geschicklichkeit der Einsender von Moorproben bei der Probenahme besondere Ansprüche zu stellen, so wird man sich vorläufig wenigstens mit demselben begnügen können.

Die Bestimmung des Volumengewichtes ist natürlich frei von allen den Fehlern, welche durch die Veränderungen im Wassergehalt und in der Lagerung der Moorsubstanz bei der Probenahme, dem Transport u. dergl. verursacht werden, wenn mit Hilfe der Blechform die Würfel an Ort und Stelle selbst ausgehoben werden. Es ist das aus naheliegenden Gründen allerdings nur selten ausführbar. Am zweckmässigsten lässt man sich hierfür eine Anzahl vollkommen gleich grosser Blechwürfel von den oben angegebenen Dimensionen mit gut schliessendem, übergreifendem Deckel herstellen. Bei Bestimmungen des Volumengewichts in der oberen Schicht, der Ackerkrume, wird die Bodennarbe, falls sie vorhanden ist, flach abgeschält; handelt es sich um die tieferen Schichten, so werden die oberen bis zur entsprechenden Tiefe sorgfältig abgetragen, dann ein Würfel eingedrückt, ausgehoben, die überstehenden Teile mit einem scharfen Messer abgeschnitten und geglättet, der Würfel mit dem zugehörigen Deckel verschlossen und die Fugen zur Verhinderung der Wasserverdunstung mit gummierten Papierstreifen verklebt. 1) Auf die beschriebene Art werden an verschiedenen Stellen der Moorfläche, nötigenfalls auch in verschiedenen Schichten Würfel ausgestochen und dadurch die Sicherheit der Volumengewichtsbestimmung vergrössert, aus einer gleichmässig über die Fläche verteilten Anzahl von Probelöchern zudem noch ein Durchschnittsmuster des Moorbodens gewonnen.

Es hält sehr schwer, aus stark sandigen Mooren eine richtige Durchschnittsprobe für die Untersuchung zu gewinnen, da nach dem Trocknen Sand und Moor sich leicht entmischen. Beide werden daher zweckmässig voneinander getrennt. Dieses wird an der Moor-Versuchs-Station in der Art ausgeführt, dass die Moorprobe in hohen Cylindern mit nicht zu wenig Wasser vollkommen zerkleinert und aufgerührt wird. Der Sand setzt sich ziemlich schnell in dichter Schicht ab, während das leichte Moor ziemlich langsam niedersinkt und nur eine lockere Schicht bildet. Etwa in derselben noch vorhandener Sand fällt bei schwachen Rüttelbewegungen, die man mit Hilfe eines Stabes in der Moorschicht hervorbringt, bald zu Boden. Die Flüssigkeit mit der Moorsubstanz wird dann vorsichtig abgegossen und das Verfahren so oft wiederholt, bis der Sand vollkommen frei von erkennbarer organischer Substanz erscheint. Die Flüssigkeit mit dem Moore wird in einer grossen Porzellanschale zur Trockne verdampft, der Sand ebenfalls getrocknet und beide getrennt untersucht.

III. Chemische Untersuchung.

Es sollen hier unter Hinweis auf die chemische Untersuchung der mineralischen Bodenarten nur die Abweichungen von dem allgemein gebräuchlichen Verfahren Besprechung finden, welche durch den Reichtum der Moorböden an organischer Substanz nötig werden.

¹⁾ Die Würfelform hat am Boden ein kleines Loch, um beim Einpressen der Moorprobe ein Entweichen der Luft aus der Form zu gestatten.

1. Die Trockensubstansbestimmung.

Die Untersuchungen der Moor-Versuchs-Station¹) haben gelehrt, dass es bei Moorböden durch Erhitzen auf 105-110° unter Luftzutritt wegen der Zersetzlichkeit der organischen Stoffe nicht immer möglich ist, eine Konstanz des Gewichtes zu erzielen; häufig nimmt bei fortgesetztem Trocknen das Gewicht durch den oxydierenden Einfluss des Luftsauerstoffs stetig ab. Die Gewichtsabnahme wurde auch nicht aufgehoben durch Ausschluss des Sauerstoffs bei Trockensubstanzbestimmungen in Liebig'schen Röhren im Wasserstoffstrom, da in der Moorsubstanz selbst starke Zersetzungen vor sich gehen. Das Trocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure oder noch besser über Phosphorsäureanhydrid liefert zwar bessere aber auch keine vollständig richtigen Zahlen. 2) 2-3 g Substanz werden ganz flach in einer möglichst geräumigen, mit Deckel tarierten Schale ausgebreitet und unter eine zum Evakuieren eingerichtete Glasglocke gebracht, in welcher sich ein Gefäss mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid befindet, das mit einer möglichst grossen Oberfläche wirkt. Die nach dem Trocknen eintretende Luft wird am einfachsten durch eine vorgelegte Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure von Feuchtigkeit befreit. Um ein Zerstäuben der oft äusserst leichten und feinen Moorsubstanz zu verhindern, empfiehlt es sich, die Gefässe gegen den eintretenden Luftstrom durch eine entsprechend angebrachte Glasplatte zu schützen. Die trockne Substanz muss in bedeckter Schale möglichst schnell gewogen werden, da sie äusserst hygroskopisch ist; auch ist es nötig, während des Trocknens den Inhalt der Schale wiederholt umzurühren, da selbst bei sehr dünner Lage die oberste Schicht das Austrocknen der unteren verlangsamt.

Ob bei der Analyse unter Umständen von diesem genaueren, aber etwas umständlichen Verfahren abgewichen werden darf, so dass dasselbe z. B. durch Trockensubstanzbestimmungen bei höherer Temperatur im Luftbad oder Wasserstoffstrom ersetzt wird, hängt von dem Zweck derselben ab. Handelt es sich lediglich darum, einen Moorboden auf seinen Vorrat an Pflanzennährstoffen zum Zwecke der Empfehlung von Kultivierungsmassnahmen zu untersuchen, so wird man sich meist mit einer zwar etwas weniger genauen, aber einfacher und schneller auszuführenden Wasserbestimmung begnügen dürfen.

2. Veraschung.

Für die Analyse auf mineralische Bestandteile wird der Moorboden stets verascht. Die neueren Untersuchungen, welche darüber Auskunft liefern sollen, in welcher Verbindungsform die Moorbestandteile im ursprüglichen Moor enthalten sind, stehen noch im Anfang ihrer Entwicklung und die Ergebnisse sind noch nicht analytisch verwertbar; b dieselben können natürlich nur an der unveränderten, unter Umständen allenfalls getrockneten Moorsubstanz angestellt werden.

Die Veraschung wird am besten in einer möglichst flachen geräumigen Platinschale ausgeführt, das Glühen durch einen Bunsenbrenner mit Sternaufsatz (Flammenverbreiter) bewerkstelligt. Die Hitze soll dunkle Rotglut nicht überschreiten. Gegen das Ende der Veraschung muss häufig mit einem Platindraht oder Spatel

¹⁾ K. Virchow, Landw. Jahrbücher 1880, Bd. 9, S. 1022.

⁹⁾ Vergl. B. Tacke, Chem. Ztg. 1895, Bd. 19, S. 1756, und H. Tryller, Laudw. Versuchs-Stationen 1897, Bd. 49, S. 145.

⁸⁾ Vergl. die Arbeiten von C. L. Wiklund, Landw. Jahrbücher 1891, Bd. 20, S. 909, und M. Schmoeger, Ber. d. D. chem. Ges. 1893, Bd. 26, S. 386.

umgerührt werden, weil die Kohleschicht auf der Oberfläche der Asche sonst schwer verbrennt.

Die Moorasche ist äusserst hygroskopisch und daher möglichst schnell mit einer Platte bedeckt zu wägen. Die Exsiccatoren müssen gut funktionieren; in einem schon längere Zeit benutzten zieht Moorasche wie trockne Moorsubstanz Wasser an.

Betreffs der bei Bestimmung gewisser leicht sich verflüchtigender Bestandteile, Chlor, Kalium, zu beachtenden Vorsichtsmassregeln bei Herstellung der Asche gelten die für Pflanzen (vergl. "Pflanzenasche") gültigen Regeln.

Die mehr oder weniger stark mit Sand, Thon oder Kalk vermischten Moorböden werden in derselben Weise behandelt.

Soll die Analyse eines Moorbodens lediglich die nötigen Anhaltspunkte für die Beurteilung seiner Kulturfähigkeit liefern, so wird nach dem an der Moor-Versuchs-Station üblichen Verfahren die Asche gewogen, mit konzentrierter Salzsäure von 1,135 specifischem Gewicht unter Zusatz von wenig Salpetersäure gekocht, zur Trockne verdampft, der Rückstand nach dem Überführen der Kieselsäure in die unlösliche Form mit Salzsäure aufgenommen, filtriert und das Unlösliche, sowie im Filtrate Kalk und Phosphorsäure bestimmt.

In der lufttrocknen Substanz wird der Stickstoff und behufs Umrechnung des Analysenergebnisses auf Trockensubstanz die Feuchtigkeit ermittelt.

Von einer Bestimmung des Kalis wird seitens der Moor-Versuchs-Station meistens abgesehen, da die Menge desselben in der überwiegenden Anzahl der Moore so gering ist, dass sie bei der Düngung unberücksichtigt bleiben muss. In besonderen Fällen, z. B. wenn das Moor auf kalireichem Untergrund aufgewachsen ist, oder wenn ein solcher Untergrund selbst zur Bedeckung bei Deckkulturen verwendet werden soll, wird eine Bestimmung des Kalis ausgeführt, da derartige Moorschichten bisweilen so reich daran sind, dass die Kalidüngung ermässigt werden kann.

Die vollständige Analyse der Moorbodenasche weicht nicht von den bei Mineralböden bezw. Pflanzenaschen gebräuchlichen Methoden ab.

8. Bestimmung einzelner Bestandteile.

- a) Stickstoff. Der Stickstoffgehalt des Moorbodens wird nach der von Wilfarth modifizierten Kjeldahl'schen Methode durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorsäure unter Zusatz von metallischem Quecksilber bestimmt. Bei sandfreien Moorböden pflegen 2 g der lufttrocknen Masse für die Bestimmung auszureichen, bei sandhaltigen (anmoorigen) Moorböden wird entsprechend mehr (5—10 g) nötig sein. Das Überschäumen im Anfang wird durch vorsichtiges Erhitzen und Zusatz eines Körnchens (stickstofffreien) Paraffins verhindert (vergl. auch S. 39).
- b) Schwefel. Die Bestimmung des Schwefels nach der von M. Fleischer angegebenen Methode ist S. 41 u. f. behandelt (vergl. auch unter Analyse der Pflanzenasche).
- c) Gesamt-Phosphor. Da die Moore neben Phosphorsäure noch mehr oder weniger Phosphor in organischen Verbindungen (vielleicht in Form von Nukleinen)¹) enthalten, so verfährt man zur Bestimmung des Gesamt-Phosphors, wie unter Analyse der Pflanzenasche angegeben ist.
- d) Planzenschädliche Stoffe. Das Auffinden und die quantitative Bestimmung derselben im Moore selbst ist bisweilen mit grossen Schwierigkeiten ver-

¹⁾ Vergl. G. Schmöger, Landw. Jahrbücher 1896, S. 1025.

١

knüpft. Die Methode wird in einem besonderen Kapitel über die Untersuchung der Untergrundsande weiter unten erörtert werden.

e) Bestimmung der Absorption wichtiger Pflanzennährstoffe durch den Moorboden. Das Verfahren ist im wesentlichen demjenigen hei mineralischen Bodenarten gleich ¹) Besonders zu beachten ist nur folgendes: Wegen der grossen wasserhaltenden Kraft des Moorbodens darf man nicht mit zu kleinen Mengen der Nährstofflösungen arbeiten, um nach Beendigung der Absorption eine für die Untersuchung genügende Menge von Flüssigkeit zu erhalten.

Bei der Berechnung der Ergebnisse ist es unerlässlich, den Wassergehalt der verwendeten Moorproben zu berücksichtigen, widrigenfalls man zu durchaus falschen Schlüssen gelangt.

Im übrigen sei auf das betreffende Kapitel bei der Untersuchung der Mineralböden S. 48 verwiesen.

f) Bestimmung der freien Humussäuren im Moorboden. Für die Bestimmung der freien Humussäuren im Moorboden hat B. Tacke²) folgendes Verfahren angegeben:



Fig. 18. Apparat zur Bestimmung der freien Humussäuren im Moorboden.

Das Zersetzungsgefäss e wird mit dem auf das Feinste zerkleinerten frischen Moorboden, dessen Acidität ermittelt werden soll, beschickt und durch das in die Flüssigkeit tauchende Rohr Wasserstoff eingeleitet, der in einem Apparat a von bekannter Form entwickelt und in den Waschflaschen b mit Säuren und Alkali gewaschen wird.

Der aus caustretende Gasstrom passiert eine v. Pettenkofer'sche Absorptionsröhre e und tritt in dem Gefäss f unter Wasser aus.

A. König, Über das Absorptionsvermögen humoser Medien. Landw. Jahrbücher 1882, Bd. 11, S. 1. Landw. Versuchs-Stationen 1881, Bd. 26, S. 450.

Derselbe, Der Einfluss des Wassergehaltes lufttrocken verwandter Böden auf die Berechnung des Resultates bei Absorptionsversuchen. Journ f. Landwirtschaft 1882, Bd. 30, 8-337.

²) Chem. Zeitung 1897, S. 174.

Der Gang des Stromes wird durch die Schraubenklemme h geregelt; die feinere Regelung lässt sich sehr leicht durch höheres oder tieferes Eintauchen des Rohres im Gefäss f erreichen, wodurch eine Verschiebung des Widerstandes für den austretenden Gasstrom in sehr engen Grenzen möglich ist. Der Ansatz mit dem Quetschhahn d dient dazu, die Aufschlämmung von kohlensaurem Calcium zu dem Inhalt im Zersetzungsgefäss c treten zu lassen. Nach Einfüllung des Moorbodens und von 100—200 ccm Wasser in c wird zunächst durch den ganzen Apparat 1 Stunde lang Wasserstoff geleitet, um den Sauerstoff und die im Apparat vorhandene Kohlensäure zu entfernen.

Zum Aufschlämmen der Stoffe wird ausgekochtes Wasser benutzt, desgleichen zur Herstellung der Lösung verdünnter Säure im Wasserstoffentwickelungsapparat a. Ist aller Sauerstoff und alle Kohlensäure durch Wasserstoff im Apparat verdrängt, so wird bei ununterbrochenem Gasstrom durch Lüftung des Stopfens in das Absorptionsrohr e die Absorptionsflüssigkeit (100 ccm $\frac{n}{5}$ oder $\frac{n}{10}$ Natronlauge) eingefüllt, sodann durch d ein Überschuss von aufgeschlämmtem kohlensaurem Calcium und unter zeitweiligem Umschütteln des Inhaltes im Gefäss c weitere 3 Stunden Wasserstoff in langsamem Strom durchgeleitet, darauf der Inhalt des Absorptionsrohres e unter möglichster Verhütung des Zudringens von Kohlensäure aus der Luft entleert und die Veränderung der Acidität nach der Methode von Cl. Winkler¹) (Zusatz von reinstem Chlorbaryum und Titrieren mit $\frac{n}{5}$ oder $\frac{n}{10}$ Salzsäure, unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator) bestimmt, indem man die Lösung samt Niederschlag direkt²) titriert.

Der Gesamt-Alkaligehalt der ursprüngliehen angewendeten $\frac{n}{5}$ oder $\frac{n}{10}$ Natronlauge wird mit $\frac{n}{5}$ oder $\frac{n}{10}$ Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator bis zur "Normalfärbung" festgestellt, welche letztere durch eine gleich konzentrierte, wässerige, mit Kohlensäure gesättigte Lösung des Farbstoffs definiert ist. Die Titration der Endlauge, d. h. der Natriumkarbonat enthaltenden, mit Baryumchlorid versetzten Natronlauge wird unter Zusatz von Phenolphtalein als Indikator mit $\frac{n}{5}$ oder $\frac{n}{10}$ Salzsäure bis auf farblos zu Ende titriert.

Der Gehalt an kohlensaurem Natrium ergiebt sich aus der Differenz der ersten und zweiten Titration.

Die Zersetzung des kohlensauren Natriums verläuft bei dieser Reaktion nach der Gleichung:

 $Na_2CO_8 + HCl = NaHCO_8 + NaCl.$

Da das doppeltkohlensaure Natrium auf Phenolphtalein nicht einwirkt, so tritt nach Verlauf dieser Reaktion Entfärbung ein.

1 ccm Normalsäure ist = 0,022 g Kohlensäure.

Durch die Ermittelung des Säuregrades (Gehaltes an freier Säure, Humussäure) lassen sich nach B. Tacke eine Reihe Fragen, wie über das Kalkbedürfnis, die Wirkung der Rohphosphate etc. auf verschiedenen Moorböden beantworten.

¹⁾ Vergl. Cl. Winkler, Massanalyse, und Fr. Boeckmann, Untersuchungsmethoden 1893, Bd. 1, S. 411.

³⁾ Vergl. F. W. Küster, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1896, Bd. 13, S. 127, und G. Lange, Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, S. 41.

IV. Berechnung der Analyse und Verwertung derselben zur Beurteilung der Güte eines Moorbodens.

Die Analyse wird am besten auf Prozente der vollkommen trocken gedachten Moorsubstanz berechnet und dann auf Grund der Volumgewichtsbestimmung ermittelt, wie viel von den betreffenden Pflanzennährstoffen in einem bestimmten Bodenvolumen, z. B. auf einer Fläche von 1 ha, in der Oberflächenschicht von 0—20 cm oder in einer gleich mächtigen Schicht der tieferen Lagen vorhanden ist. Durch den Vergleich mit Moorböden von anerkannter Fruchtbarkeit wird dann ein gewisses Wertmass für die gerade vorliegenden Moorflächen und brauchbare Anhaltspunkte für Kultivierungsvorschläge gewonnen.

Die Untersuchungen der Moor-Versuchs-Station haben, wie schon oben erwähnt wurde, gezeigt, dass der Kalkgehalt der verschiedenen Moorbodenarten ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal bietet.

Es lassen sich hiernach die Moore in zwei Hauptgruppen trennen, erstens in solche mit weniger als $0,5\,^0/_0$, zweitens in solche mit mehr als $2,5\,^0/_0$ Kalk, auf trockne Moorsubstanz, frei gedacht von zufälligen Bestandteilen, berechnet. Zu der ersten, der Gruppe der kalkarmen Moore, zählen unter anderen die sogen. Hochmoore oder Heide-Moostorf-Moore, zu der Gruppe der kalkreichen Moore die allgemein als graswüchsige (Grünlandsoder Niederungs-) Moore bezeichneten. Die zwischen den ausgesprochenen Hochmooren und graswüchsigen Mooren stehenden Moorbildungen, zu denen eine grosse Anzahl der süddeutschen Moore, die Mehrzahl der Gebirgsmoore, ebenso z. B. die Moore der schwedischen Provinz Smaland gehören, weisen in der Regel nicht nur einen höheren Kalk- und Stickstoffgehalt, sondern auch einen weit besseren Zersetzungszustand auf, als die Heide-Moostorf-Moore.

Für diese verschiedenen Moorarten ist die Art der landwirtschaftlichen Nutzbarmachung eine durchaus verschiedene. Die Analyse lässt zunächst mit Sicherheit erkennen, welche Moorbodenart vorliegt.

Folgende Zusammenstellung aus einer grossen Anzahl von Analysen berechneter Durchschnittszahlen, welche einem Aufsatz von M. Fleischer 1) entnommen sind, giebt fiber die Zusammensetzung der häufiger vorkommenden Moorbodenarten Aufschluss.

In	100	Teilen	Trockensubstan:	z sind	enthalten:

Heide-Moos-Moore.	8	stickstoff	Kali %	Kalk	Phosphorsäure	1 cbm frisches Moor enthält Trockensubstanz
(Heidehumus		1,2	0,05	0,35	0,10	120 kg
Moostorf		0,8	0,03	0,25	0.04	90 ,
Graswüchsige Moore		2,5	0,10	4,00	0,25	250 ,
In der Mitte stehende Moore		2.0	0.10	1.00	0.20	180

Wie aber schon oben auseinandergesetzt wurde, geben die prozentigen Zahlen keine genügende Vorstellung von den Vorräten an Pflanzennährstoffen in den verschiedenen Moorböden; diese erhält man erst, wenn man mit Hilfe des Volumengewichtes berechnet, wie viel z. B. in der obersten Schicht von 20 cm, welche zunächst für die Pflanze als Kulturschicht in Betracht kommt, an den betreffenden Nährstoffen auf 1 ha Fläche vorhanden ist. Es ergiebt sich dann folgendes:

Auf 1 ha Fläche bis zu 20 cm Tiefe sind vorhanden:

	Stickstoff	Kali	Kalk	Phosphorsäure
fHeidehumus	2880 kg	100 kg	840 kg	240 kg
Moostorf	1450 "	54 ,	450 "	72 "
Graswüchsige Moore	12500 "	500 ,	20 000 ,	1 250 ,
In der Mitte stehende Moore .	7 200 ",	72 "	3600 "	720 "

¹⁾ M. Fleischer, Unsere Moore und ihre landwirtschaftliche Verwertung. Mentzel und von Lengerkes landw. Kalender 1888, S. 31.

Zum Vergleich mögen noch die folgenden Angaben dienen:

Zusammensetzung einiger typischer Bodenarten nach Untersuchungen der Moor-Versuchs-Station: 1)

	100 kg trocknen Bodens enthalten:									
Boden.	Organische Stoffe	Stickstoff	Kali	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd u. Thonerde	Phosphor- säure	Schwefel- säure	Kohlen- säure	
	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	
Humoser Heidesand. Sandheidefläche in der Arbeiterkolonie Loxstedt bei Bremerhaven	5,22	0,16	0,05	0,03	0,04	?	0,02	?		
Cujavischer Boden (dunkel). Rittergut Lachmirowitz, Kr. Inowrazlaw	2,39	0,16	0,24	0,95	0,44	3,14	0,09	0,07	0,43	
Weser Marschboden. Aus der Nähe von Bremerhaven	8,54	0,26	0,70	5,72	1,63	9,20	0,20	0,17	4,63	
Niederungsmoor aus dem Dröm- ling (unkultiviert). Rittergut Cunrau (obere Schicht), Torfstich	82,56	3,23	0,05	5,96	0,19	3,31	0,25	1,51		
Hochmoorboden durch Brenn- kultur ausgenutzt (unkultiviert). Hellweger Moor, Kr. Achim, Moorkolonie Hintzendorf	91, 1 7	1.06	0,06	0,27	0,19	0,79	0,09	0,22	_	
Hochmoorboden in alter Kultur (ohne Sand). Hellweger Moor, Kr. Achim, Moorkolonie										
Giersdorf	83,98	1,38	0,07	0,59	0,35	0,91	0,16	0,30		
Lilienthaler Hochmoor, Kr. Osterholz, Moorkolonie Wörpedorf	99,63	0,99	0,07	0,24	0,28	0,23	0,05	0,27	_	
Ausgetorfter Hochmoorboden (mit Sand kultiviert).										
Lilienthaler Hochmoor, Moorkolonie Wör- pedorf	34,47	0,69	0,06	0,27	0,09	0,75	0,11	0,18	_	

Aus einer anderen an demselben Orte gegebenen Zusammenstellung über die Mengen an wichtigen Pflanzennährstoffen in 1 ebm der natürlichen Böden ist die folgende Tabelle berechnet worden, welche angiebt, wieviel Kilogramm Stickstoff, Kali, Kalk und Phosphorsäure in einer 20 cm mächtigen Oberflächenschicht von 1 ha Fläche vorhanden sind.

¹) M. Fleischer, Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur im deutschen Reiche 1889, Jahrgang 7, No. 17, S. 205.

Bodenarten.	N kg	K₂O kg	CaO kg	P ₂ O ₅ kg
Humoser Heidesand (Sandheidefläche in der		_	· ·	
Arbeiter-Kolonie Loxstedt bei Bremerhaven)	4 000	1 200	800	600
Cujavischer Boden (dunkel), Rittergut Lachmiro-				
witz, Kreis Inowrazlaw	. 5 000	7 600	30 000	2 800
Weser Marschboden aus der Nähe von Bremer-				
haven	4 200	11 200	92 200	3 200
Niederungsmoor aus dem Drömling (unkultiv.),				
Rittergut Cunrau (obere Schicht, Torfstich)	16 200	200	29 800	1 200
Hochmoorboden durch Brennkultur ausgenützt				
(unkultiviert), Hellweger Moor, Kreis Achim,				
Moorkolonie Hintzendorf	3 000	200	800	120
Hochmoorboden in alter Kultur (ohne Sand),				
Hellweger Moor, Kreis Achim, Moorkolonie				
Giersdorf	4 400	200	800	600
Ausgetorfter Hochmoorboden (unkultiviert), Li-				
lienthaler Hochmoor, Kreis Osterholz, Moor-				
kolonie Wörpedorf	1 800	200	400	200
Ausgetorfter Hochmoorboden (mit Sand kulti-				
viert, alte Kultur), Lilienthaler Hochmoor				
Osterholz, Moorkolonie Wörpedorf	3 400	400	2 200	800
ostornom, modradione worked	U T UU	100	2 200	0,0

Mit Hilfe dieser Zahlen wird sich jeder Moorboden auf Grund der durch die Analyse und das Volumengewicht gewonnenen Daten seiner Zusammensetzung nach charakterisieren und annähernd auf seinen landwirtschaftlichen Wert beurteilen lassen. Auf die einzelnen Arten der Meliorierung, welche bei den erwähnten Moorbodenarten eine durchaus verschiedene ist, kann hier nicht näher eingegangen werden; bezüglich derselben sei auf die schon mehrfach erwähnte Schrift von M. Fleischer, sowie die übrigen Veröffentlichungen der Moor-Versuchs-Station verwiesen.

Wiederholt wurde schon betont, dass bei der Beurteilung der Güte eines Moorbodens nicht weniger wie die chemische Zusammensetzung der Zersetzungzustand Beachtung verlangt, da derselbe die Kulturfähigkeit in hohem Grade beeinflusst. Derselbe pflegt bei kalkreichen Mooren weit günstiger zu sein als bei kalkarmen; in den erstgenannten gehen die chemischen Umsetzungen, namentlich die Bildung von Kohlensäure und Salpetersäure, wie die von der Moor-Versuchs-Station ausgeführten Untersuchungen zeigen, mit unvergleichlich viel grösserer Energie vor sich als in den letzteren.

Endlich muss noch darauf hingewiesen werden, dass neben den chemischen und physikalischen Bodeneigenschaften noch eine ganze Reihe landwirtschaftlicher und technischer Gesichtspunkte, namentlich die Lage, die Mächtigkeit, die Wasserverhältnisse, in Betracht zu ziehen sind, um ein abschliessendes Urteil über die Kulturwürdigkeit von Moorflächen zu erlangen.

V. Untersuchung der Materialien zur Bedeckung des Moorbodens bei der Anlage von Deckkulturen nach Rimpau's System ("Dammkultur").

Als Bedeckungsmaterial für den Moorbooden dient der Mineralboden aus dem Untergrund oder aus der Umgebung des Moores. In der Mehrzahl der Fälle handelt es sich dabei um Sand- oder Kiesböden mit oder ohne einen Gehalt an kohlensaurem Calcium, nicht selten aber auch um kalkfreie oder kalkhaltige Thonböden oder um Wiesenmergel (sog. Wiesenkalk).

Das Urteil, ob dieser oder jener Boden ein geeignetes Bedeckungsmaterial abgiebt, stützt sich im wesentlichen auf die Beobachtung der folgenden Eigenschaften:

Farbe,

Gehalt an thonigen Beimengungen,

- " " kohlensaurem Calcium,
 - " Feldspatteilchen,
- . . organischen Stoffen,
 - " Eisenoxyd- und Eisenoxydulverbindungen,
- " schädlichen Bestandteilen (Schwefeleisen und dessen Oxydationsprodukte, schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsaure),

ausserdem auf die Ermittlung der Körnigkeit und des Gehaltes an kiesigen Beimengungen und deren Charakterisierung bei Sandböden, der Zähigkeit und des Sandgehaltes bei Thonböden.

Um über die Körnigkeit eines Sandes Aufschluss zu erhalten, empfiehlt es sich, die etwa vorhandenen thonigen Teilchen durch Abschlämmen zu entfernen. Man verfährt dabei zweckmässig in der Weise, dass man in einem cylindrischen, nicht zu niedrigen Gefässe eine Probe Sand mit Wasser stark aufrührt, den Sand sich absetzen lässt, den Thon, soweit er in dem Wasser aufgeschwemmt ist, mit demselben abgiesst. Durch Wiederholung des Verfahrens erhält man den Sand bald genügend thonfrei, um sich betreffs seiner Körnigkeit keinen Täuschungen auszusetzen. Benutzt man stets ziemlich gleich grosse Gefässe und gleiche Wassermengen, so lassen sich die einzelnen Sande sehr gut miteinander vergleichen, und man gewinnt bei einiger Übung durch dieses schnell auszuführende einfache Verfahren ein genügend sicheres Urteil, ob der Sandboden als grob-, mittel-, feinkörnig oder als fein- bis mittelkörnig oder mittel- bis feinkörnig u. s. w. zu bezeichnen ist.

Ein Gehalt an Kies oder Steinen verdient wegen der vielleicht daraus sich ergebenden Schwierigkeiten bei der Bearbeitung und wegen des Einflusses auf die Kapillarität der mineralischen Decke Beachtung, ebenso die Gegenwart grösserer Mengen organischer Stoffe wegen der durch dieselben verursachten dunklen Färbung.

In der Regel beschränkt man sich auf eine qualitative Untersuchung. Wo quantitative Bestimmungen einzelner Bestandteile (kohlensaures Calcium, Kali, Phosphorsäure) wünschenswert erscheinen, wird nach den üblichen Methoden verfahren.

Bezüglich der Brauchbarkeit eines Bedeckungsmaterials lässt sich im übrigen keine allgemein gültige Schablone geben, in jedem besonderen Falle kann nur aus einer Reihe von Erwägungen und Beobachtungen verschiedener Art das richtige Urteil gewonnen werden. Zum Teil ist z. B. die Verwendung davon abhängig, welche Kulturart beabsichtigt wird, wie die Entwässerungsverhältnisse sich gestalten, welche Früchte im besonderen gebaut werden. Allgemein gültig ist nur, dass die vorliegenden Erfahrungen nicht zu Gunsten des einen oder anderen Bedeckungsmaterials sprechen; sie lehren nur, dass für Moore von gewisser Beschaffenheit dieses oder jenes Bedeckungsmaterial besonders brauchbar ist, ohne die Verwendung eines anderen auszuschliessen.

Die Untersuchung der Bedeckungsmaterialien auf pflanzenschädliche Stoffe erfordert eine eingehende Besprechung. Als solche sind bis jetzt Schwefeleisen und die Oxydationsprodukte desselben, schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure, gefunden worden. Sie können ausser in den mineralischen Untergrundschichten auch in den tieferen Moorschichten vorkommen (vergl. o. S. 84). Die Methoden für den Nachweis derselben sind jedoch in beiden Fällen dieselben.

Äussere Merkmale für das Vorhandensein von Schwefeleisen giebt es nicht. Die Tiefe, in welcher es vorkommt, kann sehr verschieden sein, es wurde bei einem ganz flachen Moorstand von 25—30 cm, wie auch in grösserer Tiefe von 75 cm und mehr gefunden.

Besonders ist die Übergangsschicht zwischen Moor und Sand darauf zu untersuchen. Sehr erschwerend für die Auffindung desselben ist der Umstand, dass es nesterweise vorkommt. Die Probenahme muss daher mit grosser Vorsicht und an möglichst vielen Stellen des Untergrundes vorgenommen werden. Wegen der hieraus sich ergebenden Schwierigkeiten einer ganz sicheren Probenahme wird stets seitens der Moor-Versuchs-Station von der Verwendung von Untergrundsanden abgeraten, in welchen qualitativ irgend erhebliche Mengen von Schwefeleisen bezw. schwefelsaurem Eisenoxydul nachweisbar sind. Für die Ermittlung der pflanzenschädlichen Stoffe wurden an der Moor-Versuchs-Station die folgenden Methoden ausgearbeitet: 1)

a) Qualitativer Nachweis.

α) Wasserlösliches Eisenoxydul. Die Moor- oder Sandprobe wird in einem Bechergläschen etwa mit dem doppelten Volumen Wasser übergossen, eine Messerspitze voll fein zerriebenen roten Blutlaugensalzes zugesetzt und nach dem Umrühren mit einem Glasstab 24 Stunden stehen gelassen. Ist bis dahin keine Blaufärbung eingetreten, so ist sicher kein Eisensulfat vorhanden. Bei Gegenwart desselben entstehen entweder an der Oberfläche der festen Masse oder an einzelnen häufig von aussen sichtbaren Stellen, an Holzresten und dergl. blaue oder bläuliche Färbungen. Die bei Sandproben sehr deutliche Reaktion ist bei den dunkel gefärbten Moorproben schwieriger zu erkennen. Die Sicherheit der Reaktion wurde durch entsprechende Kontrollversuche erhärtet.

Bei Gegenwart von kohlensauren Salzen (kohlensaurem Calcium) wird, wenn aus Schwefeleisen durch Oxydation schwefelsaures Eisenoxydul entsteht, bald eine Umsetzung eintreten und, falls die Mengen der kohlensauren Salze ausreichen, alles Eisensulfat in Karbonat zu verwandeln, kein wasserlösliches Eisenoxydul nachzuweisen sein.

β) Schwefeleisen. Nach den vorliegenden Untersuchungen²) hat das in den Mooren vorkommende Schwefeleisen die Zusammensetzung FeS₂ und die Form des Wasserkieses, welcher sich bei Gegenwart von Wasser und Luft leicht in schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure umsetzt. Daneben sollen sich andere schwerer zersetzbare Schwefeleisenverbindungen, wenn auch seltener, finden.

Der qualitative Nachweis des Schwefeleisens stützt sich darauf, dass dasselbe bei heftigem Glühen unter Luftzutritt allen Schwefel in Form von schwefliger Säure bezüglich Schwefelsäure abgiebt und dass selbst sehr geringe Mengen schwefliger Säure durch den Geruch mit Sicherheit sich erkennen lassen.

Die fragliche Probe wird in einem Platintiegel mit aufgelegtem Deckel auf einem Gebläse zum Glühen erhitzt, dann schnell in eine eiserne Pfanne ausgeschüttet und zur Nase geführt. Kleine Mengen schwefliger Säure werden an dem scharfen stechenden Geruch sofort erkannt.

Sind in der Probe kohlensaure oder humussaure Salze vorhanden, so wird ein Teil der entstandenen Säure von den Basen derselben zurückgehalten werden. Aber unter Umständen tritt selbst bei einem grossen Überschuss von kohlensaurem Calcium, wie z. B. in schwefelkieshaltigen Mergeln, beim Glühen eine starke Ent-

¹⁾ M. Fleischer, Landw. Jahrbücher 1886, Bd. 15, S. 50.

²) Märcker, Zeitschr. des landw. Vereins der Provinz Sachsen 1874, No. 2 und 3 S. 64 ff.

W. Th. Osswald, Landw. Jahrbücher 1877, Bd. 6, S. 391 ff.

K. Virchow, Ebendort 1880, Bd. 9, S. 1034.

M. Fleischer, Ebendort 1886, Bd. 15, S. 50 ff.

wicklung von schwefliger Säure auf, vielleicht weil die Mischung von kohlensaurem Calcium und Schwefeleisen nicht innig genug ist, um alle schweflige Säure festzuhalten. Wässerige Auszüge geben dann keine Reaktion auf Eisenoxydul. Ein derartiges kalkreiches Deckmaterial kann ohne Bedenken verwendet werden, da in dem vorhandenen kohlensauren Calcium zugleich ein Mittel, die etwa aus Schwefelkies entstehende Schwefelsäure unschädlich zu machen, geboten ist. Es empfiehlt sich daher, neben der Prüfung auf wasserlösliches Eisenoxydul und Schwefeleisen stets die auf Kohlensäure vorzunehmen.

b) Quantitative Bestimmung der pflanzenschädlichen Stoffe.

Um die Zersetzungsprodukte des Schwefeleisens, schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure der Menge nach zu bestimmen, werden die Proben mit Wasser ausgezogen und die in den wässerigen Auszügen gelösten Bestandteile ermittelt. In denselben sind stets vorhanden: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Chlor, bisweilen geringe Mengen Kieselsäure und Eisenoxydul, in den wässerigen Auszügen aus Moor zudem noch gelöste organische Substanzen. den mit schädlichen und unschädlichen Sanden seitens der Moor-Versuchs-Station angestellten vergleichenden Untersuchungen geht hervor, dass man zu durchaus sicheren Ergebnissen gelangt, wenn man das Chlor als an Natrium bezw. Kalium, den Rest der Alkalien, Kalk und Magnesia an Schwefelsäure gebunden berechnet; die übrig bleibende Schwefelsäure ist dann an Eisenoxydul gebunden oder in freiem Zustand zugegen. Die in den Wasserauszügen aus unschädlichen Sanden vorhandenen Basen reichen aus, um die vorhandene Säure zu neutralisieren; in den schädlichen waren nach Bindung der Alkalien und alkalischen Erden noch mehr oder weniger beträchtliche Mengen Schwefelsäure an Eisenoxydul gebunden oder in freiem Zustand vorhanden.

Wenn zwar bei den Auszügen aus Moorproben wegen der in der Lösung vorhandenen humussauren Salze die Menge der nach der angegebenen Methode gefundenen freien oder an Eisenoxydul gebundenen Schwefelsäure zu niedrig gefunden wird, weil die Basen der humussauren Salze als an Schwefelsäure gebunden berechnet werden, so dürfte kaum dem praktischen Wert der Methode dadurch Abbruch geschehen, da anzunehmen ist, dass die humussauren Alkalien oder Erdsalze sich mit dem schwefelsauren Eisenoxydul im Boden bald zu humussaurem Eisenoxydul und Sulfaten der Alkalien, des Kalkes, der Magnesia umsetzen und dadurch die nach obiger Berechnung nicht gefundene Menge freier oder an Eisenoxydul gebundener Schwefelsäure ganz oder grösstenteils unschädlich wird. Der Fehler fällt beim Vorhandensein grösserer Mengen schädlich wirkender Schwefelsäure übrigens kaum ins Gewicht.

Quantitative Bestimmung des Schwefeleisens. Dieselbe wird nach der S. 41 u. f. beschriebenen Methode von Fleischer ausgeführt. Es empfiehlt sich, beim Glühen von Moorproben im Glasrohr die Luft durch reinen Sauerstoff zu ersetzen, um eine vollkommene Verbrennung zu erzielen; andernfalls kann mangels Sauerstoffs ein Teil des Schwefelmetalls unzersetzt bleiben.

Schliesslich kann man, um sich von der Unschädlichkeit eines Bedeckungsmaterials zu überzeugen, einen Keimversuch in demselben anstellen. Pflanzenschädliche Stoffe machen sich bald durch das Absterben der jungen Pflänzchen in charakteristischer Weise bemerkbar.

Durch entsprechende Mengen kohlensauren Calciums gelingt es, die aus Schwefeleisen herstammenden pflanzenschädlichen Stoffe unwirksam zu machen.

Untersuchung von Gesteinen und deren Verwitterungsprodukten.

Für die Untersuchung der Gesteinsarten und deren Verwitterungsprodukte lassen sich kaum allgemein anzuwendende Methoden angeben. Dieselben richten sich einerseits nach der Art des Gesteins, andererseits nach dem Zweck der Untersuchung.

Soll durch die Untersuchung nur der landwirtschaftliche Nutzungswert der Gesteine und deren Verwitterungsprodukte ermittelt werden, so verfährt man im allgemeinen wie bei der Untersuchung der mineralischen Bodenarten.

Handelt es sich um eine einfache Bausch-Analyse, durch welche die einzelnen Bestandteile des Gesteins bestimmt werden sollen, so verfährt man wie folgt:

1. Aufschliessung mit kohlensaurem Kalium-Natrium.

Ein Teil des sehr fein geriebenen Minerals (1—3 g) wird mit der 4 fachen Menge von kohlensaurem Kalium-Natrium — Gemisch von 13 Teilen wasserfreiem, kohlensaurem Kalium und 10 Teilen wasserfreiem, kohlensaurem Natrium — in einem geräumigen Platintiegel mittelst eines Platinspatels innig vermengt, anfänglich gelinde, dann im Gebläse so lange erhitzt, bis die Masse ruhig fliesst und keine Blasen mehr wirft.

Die erkaltete Schmelze (event. mit Tiegel)¹) wird in einem Becherglase mit der 10—15 fachen Menge Wasser unter Erwärmen aufgeweicht, dann unter Bedecken des Becherglases mit einem Uhrglase mit Salzsäure (event. unter Zusatz von etwas Salpetersäure) im Überschuss versetzt, so lange damit stehen gelassen, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, dann in eine Porzellan-Schale gespült, in dieser auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure noch einige Zeit im Luftbade erwärmt. Der Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die abgeschiedene Kieselsäure filtriert, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Das salzsaure Filtrat wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in aliquoten Teilen die Basen: Eisenoxyd, Thonerde, Mangan, Kalk, Magnesia etc. nach den S. 26 u. ff. unter "Boden" angegebenen Methoden bestimmt. Die Alkalien können selbstverständlich in dieser Lösung nicht bestimmt werden; für deren Bestimmung bedarf es der

2. Aufschliessung mit Flusssäure.

Je nach dem Gehalt an Alkali-Silikaten werden 1 bis 10 g des äusserst fein zerriebenen Gesteins mit Flusssäure aufgeschlossen und weiter behandelt, wie unter "Boden" S. 33 u. ff. beschrieben ist.

8. Aufschliessung mit kohlensaurem Baryum oder Baryumhydroxyd, Salzsäure etc.

Wenn man die doppelte Aufschliessung, einerseits mit kohlensaurem Kalium-Natrium, andererseits mit Flusssäure umgehen will, so pflegt man auch mit kohlensaurem Baryum oder Baryumhydroxyd aufzuschliessen, weil sich die so erhaltene

¹⁾ Wenn man den noch fast glühenden Tiegel auf eine kalte, dicke, blanke Eisenplatte stellt, gelingt es in der Regel, den geschmolzenen Kuchen als Ganzes aus dem Tiegel zu entfernen; man braucht in diesem Falle anhängende Teilchen nur mit warmem Wasser aufzuweichen und in die Schale zu spülen.

Schmelze sowohl zur Bestimmung der Kieselsäure, als sämtlicher Basen verwenden lässt.

Jedoch bedarf es zur Aufschliessung mit letzteren einer sehr hohen Temperatur, welche nur mit einem guten Gasgebläse, einem Sefström'schen Ofen etc. erreicht werden kann.

Das sehr fein zerriebene und bei etwa 2000 getrocknete Gestein wird mit der 5fachen Menge von kohlensaurem Baryum in einem geräumigen Platintiegel oder der 4fachen Menge Baryumhydroxyd in einem Silbertiegel innig vermengt und bis zum ruhigen Schmelzen der Masse erhitzt.

Die Abscheidung der Kieselsäure erfolgt wie unter No. 1; das salzsaure, von der Kieselsäure befreite Filtrat dagegen wird unter Vermeidung eines grösseren Überschusses nach und nach mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom ausgefällten Baryumsulfat abfiltriert, das Filtrat hiervon inkl. Waschwasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in aliquoten Teilen desselben die Basen nach den unter "Boden" S. 26 u. ff. angegebenen Methoden bestimmt.

Anm. Aus der so gefundenen Zusammensetzung des ganzen Gesteins lassen sich oftmals annähernd die prozentigen Verhältnisse der einzelnen Mineralien (Gehalt an Quarz, Feldspat, Glimmer, Augit, Hornblende etc.) berechnen, wie dieses unter "Boden" S. 35 beschrieben ist. Hierbei empfiehlt sich, wenn ein Gemisch verschiedener Mineralien vorliegt, diese mechanisch nach S. 22 u. f. zu trennen und als solche zu bestimmen.

Bei Untersuchung der Gesteine ist ausser der vorstehenden Bausch-Analyse noch folgendes zu beachten:

Manche Silikate, wie die wasserhaltigen Zeolithe, werden schon durch heisse konzentrierte Salzsäure zersetzt und kann letztere mit gutem Erfolg bei der Untersuchung von zeolithartigen, krystallinischen Gesteinen, wie z.B. von Basalt, Phenolith, vulkanischen Laven etc., verwendet werden.

Andere Silikate, wie Magnesiaglimmer, werden von heisser konzentrierter Salzsäure nur wenig, dagegen mehr oder weniger stark von heisser konzentrierter Schwefelsäure angegriffen; z. B. giebt mancher noch unverwitterter glimmerreicher Sandstein an kochende konzentrierte Salzsäure kaum eine Spur von Magnesia ab, während beim Erhitzen des Gesteinspulvers (oder des Rückstandes von der Behandlung mit heisser Salzsäure) mit konzentrierter Schwefelsäure eine merkliche Menge Magnesia in Lösung geht. In diesem Falle kann man aus der gefundenen Magnesia durch Multiplikation mit 3,355 annähernd die Menge des vorhandenen Magnesiaglimmers berechnen.

4. Aufschliessung mit Borskure (vergl. S. 86).

5. Bestimmung des Quarzgehaltes.

Nach A. Müller¹) hat man in der Digestion mit Phosphorsäurelösung bei bestimmter Temperatur ein geeignetes Mittel, direkt den Quarzgehalt der Ackererden und gemischten Gesteine quantitativ zu bestimmen, indem hierbei alle Silikate unter gallertartiger Abscheidung der Kieselsäure zersetzt werden, der Quarzsand aber keine Veränderung erleidet, wenn die Digestion nicht eine zu lange und die Temperatur nicht eine zu hohe ist.

Man bedient sich am besten einer sirupartigen Phosphorsäure, welche durch Abdampfen auf $33-37\,^{0}/_{0}$ aus offizineller Säure von 1,13-1,18 specifischem Gewicht dargestellt wird. Säure, welche über diesen Gehalt eingedampft ist, hat das

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie Bd. 98, S. 14.

Unangenehme an sich, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrt und also vor der Anwendung erwärmt werden muss.

Das aufzuschliessende Gestein muss fein gepulvert werden, braucht jedoch nicht geschlämmt zu sein. Je nach dem Gehalt an Silikaten bedarf es einer verschieden grossen Menge Phosphorsäurehydrat, für 0,5—1 g des Materials wenigstens 15—20 g; sonst verdickt sich die Masse zu sehr durch die abgeschiedene kleisterartige Kieselsäure. Man erhitzt die Masse in einem Platinschälchen in einem geeigneten Apparate (Luftbad etc.) bis auf 190—200° und digeriert bei dieser Temperatur unter fleissigem Umrühren mit einem Platinspatel 5—6 Stunden lang. Hierauf wird die erkaltete Schmelze successive und unter wiederholter Sedimentation und Dekantierung mit Wasser und einprozentiger Natronlauge ausgekocht, der Bodensatz auf einem Filter gesammelt und der Quarz mit Säure, Alkali, Säure und Wasser rein gewaschen.

Bei eisen- und thonreichen Gesteinen ist es gut, der ersten Natronlauge etwas Seignettesalz zuzusetzen. Das Trübfiltrieren verhindert man durch Auswaschen der kieselsäurehaltigen Natronlauge mit reiner Sodalösung, der Säurelösung mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon. Der Quarzrückstand nimmt bei einer wiederholten mehrstündigen Digestion mit Phosphorsäure nur sehr unbedeutend an Gewicht ab. Derselbe wird mittelst Mikroskop und durch Verflüchtigung im Flussäure-Apparat auf Reinheit geprüft. Man kann auch natürliche Bodenarten nach dieser Methode auf ihren Gehalt an Quarzsand untersuchen, nur ist es in diesem Falle notwendig, erst die organische Substanz (Humus) zu entfernen und eine noch etwas grössere Menge von Phosphorsäure anzuwenden.

6. Bestimmung der kohlensauren Verbindungen.

Sind dem Gestein kohlensaure Salze beigemengt, so lassen sich diese durch Behandeln mit Essigsäure, unter Umständen auch mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure entfernen, ohne dass die sonstigen Gemengteile eine Veränderung erleiden. Die Menge der kohlensauren Salze erfährt man durch eine Bestimmung der in der sauren Lösung vorhandenen Basen (durchweg Kalk, Magnesia, Eisenoxydul etc.), wobei der unter "Boden" S. 26 u. ff. beschriebene Gang innegehalten werden kann.

7. Bestimmung der Schwefelverbindungen.

Bei Gegenwart von Schwefelmetallen bestimmt man die Menge des Schwefels entweder durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Substanz mit 6 Teilen wasserfreiem Natriumkarbonat und 4 Teilen reinem Salpeter, oder auf nassem Wege durch Vermengen der fein gepulverten Substanz mit chlorsaurem Kalium und Zusatz von konzentrierter Salzsäure in kleinen Portionen.

Vergl. unter "Boden" S. 41.

8. Bestimmung des Eisenoxyduls.

Zur Bestimmung des Eisenoxyduls genügt in den meisten Fällen eine Aufschliessung des fein gepulverten Gesteins mit Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren; bei sehr schwer zersetzbaren Silikaten erhitzt man die sehr fein gepulverte Substanz mit reiner Flusssäure und mässig verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren von böhmischem Kaliglas. Die erhaltene schwefelsaure Lösung wird nach S. 26 mit Kaliumpermanganat titriert. Um bei der letzten Aufschliessungsmethode recht genaue Resultate zu erhalten, werden in einer zweiten Probe gleiche Mengen Flusssäure und Schwefelsäure für sich allein in einer gleichen

Glasröhre genau so behandelt, die zur Rotfärbung dieser Flüssigkeit erforderliche Menge Kaliumpermanganat ermittelt und von der ersten für das aufgeschlossene Gestein gefundenen Menge abgezogen.

Vergl. auch die Eisenoxydul-Bestimmung im "Boden" S. 43.

9. Bestimmung der Verwitterbarkeit.

Die grössere oder geringere Verwitterbarkeit der Gesteine ergiebt sich zum Teil schon aus dem Gehalt an Schwefelverbindungen, an Eisenoxydul und kohlensauren Salzen. Denn je grösser der Gehalt an diesen, um so grösser ist im allgemeinen, sei es durch Oxydation des Schwefels und Eisenoxyduls, sei es durch Auswaschen der eingesprengten kohlensauren Salze durch kohlensäurehaltiges Regenbezw. Bodenwasser, die Verwitterbarkeit der Grsteine.

Manche Gesteine, wie die Dolerite und Trachyte, lassen sich durch Behandeln mit Schwefelsäure auf ihr rascheres und langsameres Zerfallen und damit auf den Grad ihrer Verwitterbarkeit prüfen. Man übergiesst zu dem Zweck nach J. Nessler das in erbsengrosse Stückchen zerschlagene Gestein auf je 100 g mit 10 ccm Schwefelsäure (gleiche Teile konzentrierte Schwefelsäure und Wasser). Nach einigen Tagen sind die Steine mehr oder weniger in feine Teile zerfallen und kann alsdann durch Untersuchung des Rückstandes und der Lösung ermittelt werden, wie viel Kali etc. durch die Schwefelsäure gelöst ist.

Bei Dachschiefer und ähnlichen Gebilden verfährt man zur Prüfung auf den Grad ihrer Verwitterbarkeit für technische Zwecke nach R. Fresenius wie folgt:

Man sägt aus dem zu prüfenden Schiefergestein ein länglich viereckiges Stück von etwa 7 cm Länge und 3 cm Breite heraus, umbindet cs an einem Ende mit starker Schnur, hängt es in eine Kochflasche, in welche man zuvor etwa 100 ccm einer ziemlich gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser gebracht hat, und verschliesst die Flasche fest mit einem Stopfen (am besten einem Kautschukstopfen), welcher zugleich die Schnur einklemmt und somit das Schieferstück in dem Luftraum der Flasche in der Art schwebend erhält, dass sein unterster Teil noch 3 oder 4 cm von dem Flüssigkeitsspiegel entfernt ist. Zweckmässig ist cs, in einem zweiten ebenso beschickten Kolben ein ähnliches Stück eines anerkannt guten Schiefers aufzuhängen, damit man die Übereinstimmung oder Verschiedenheit des Verhaltens vergleichend feststellen kann. Man lässt alsdann die Kochflaschen bei gewöhnlicher Temperatur stehen und beobachtet die Schieferstücke in geeigneten Zeiträumen (etwa nach 7 und 14 Tagen, sowie nach 4 Wochen), ohne dabei die Stopfen abzunehmen. Je nach der Natur des Schiefers erscheint das betreffende Stück in kürzerer oder längerer Zeit mehr oder weniger nass, weich, zerbrechlich, gespalten, geklüftet oder aufgeschwollen.

Dieses Verfahren hann indes keinen richtigen Massstab zur Beurteilung der Dachschiefer abgeben, wenn dieselben Calciumkarbonat und zwar im porösen oder kompakten Zustande enthalten.

Nach Fréd. Reverdin und Ch. de la Harpe¹) entscheidet überhaupt die chemische Prüfung der Dachschiefer (ausser auf Gehalt an Calciumkarbonat auch auf Eisenoxydul) weniger als die Ermittelung der Porosität in den einer bezw. verschiedenen Temperaturschwankungen unterworfenen Schiefern. Sie verfahren hierbei wie folgt:

a) Porosität der Schieferstücke, welche dem Einfluss von Säuren unterworfen werden.

¹⁾ Chem. Zeitung 1890, S. 64, 94 und 126.

Schieferstücke von 6 cm Länge und 2 cm Breite, deren Ränder sorgfältig abgefeilt sind, werden kalt mit 10% iger Essigsäure digeriert. Damit die sich bildende Kohlensäure sich entwickle und die Säure in innige Berührung mit dem Stein komme, wird das Digestionsgefäss von Zeit zu Zeit luftleer gepumpt. lange Kohlensäure auftritt. manchmal mehrere Wochen lang, wird diese Behandlung fortgesetzt. Hierauf werden die Schiefer gewaschen, getrocknet, gewogen und in eine dickwandige, 12 cm hohe, 3,5 cm weite Röhre gebracht, welche Diphenylamin (Schmelzpunkt 54°, Siedepunkt 310°) enthält. Sie wird mit einem Kautschukstopfen, der mit einer Luftpumpe in Verbindung steht, geschlossen. Die Röhren werden während 2 Stunden im Ölbade auf 170° erhitzt, indem gleichzeitig die Leere hergestellt wird, der Luftdruck dann langsam wieder auf normale Höhe gebracht, wobei man die Temperatur 4-5 Stunden bei 150° erhält, und hierauf aus dem Ölbade genommen. Die Schieferstücke werden mit Filtrierpapier gereinigt, erkalten gelassen, mit Äther gewaschen (diese Operation lässt sich wegen der Leichtlöslichkeit des Diphenylamins sehr schnell ausführen und hat zum Zweck, die an der Oberfläche haften gebliebene Substanz zu entfernen), über Schwefelsäure getrocknet und von neuem gewogen.

Die beobachteten Gewichtszunahmen geben das in die Poren eingedrungene Diphenylamin an und schwanken z. B. zwischen $0.05-9.20^{\circ}/_{0}$.

Das kohlensaure Calcium wird nur langsam von der Essigsäure angegriffen, ein Beweis, dass es in der kompakten Masse eingehüllt ist.

b) Widerstand gegen rasche Temperaturänderungen. 2 cm breite, 6 cm lange Schieferstücke mit gut abgefeilten Rändern werden in einer Probe wie vorstehend direkt mit Diphenylamin imprägniert, dann in anderen Proben während 1/2 Stunde in einer schmiedeeisernen Röhre einer Temperatur von 300° ausgesetzt, die Röhre durch einen kalten Wasserstrahl während 1/2 Stunde rasch abgekühlt und diese Operation 24 mal wiederholt. Damit die Temperatur sich gleichmässig verbreitet, werden die Schieferstücke auf einem Glasrohr, in welches das Thermometer eingeführt ist, befestigt und mittelst des Glasrohres in die eiserne Röhre hinein geschoben.

Die wie unter 1 bewirkte Imprägnierung mit Diphenylamin ergab z. B. bei verschiedenen Schiefern folgende Gewichtszunahme:

- a) für nicht erhitzte Schiefer . . . $0.02-1.15^{0/0}$
- b) für erhitzte Schiefer $0.08-2.35^{0}/_{0}$.

Die verschiedenen Verwitterungsstufen und Verwitterungsprodukte der krystallinischen Gesteine, wie auch alle erdiggeschichteten Gebirgsarten und deren Zerbröckelungsmassen müssen für agrikulturchemische Zwecke, oder wenn man über den Grad und die Art der Verwitterung sich möglichst genaue Auskunft verschaffen will, in der Regel einer ganz ähnlichen Behandlung unterworfen werden, wie der Ackerboden, d. h. man extrahiert dieselben in hinreichend grossen Mengen der pulverförmigen oder gepulverten Substanz der Reihe nach mit kalter und heisser konzentrierter Salzsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure und bringt zuletzt den Rückstand mittelst Flusssäure oder auf sonst geeignete Weise in einen der vollständigen Analyse zugänglichen Zustand.

Mergel und Kalksteine.

Die Probenahme aus den Brüchen oder Gruben hat so zu erfolgen, dass die Probe (etwa 2 kg gross) einen guten Durchschnitt der einzelnen Schichten bildet, und sind die Proben der verschiedenen Schichten scharf auseinander zu halten. Ein zum Brennen verwendbarer Kalkstein soll mindestens $90^{\circ}/_{\circ}$ kohlensaures Calcium enthalten. Betragen die Beimengungen von Thon etc. $10^{\circ}/_{\circ}$ und darüber, so spricht man meistens von Mergeln.

Die Mergel werden fett oder mager genannt, je nachdem sie mehr oder weniger als 50°/o kohlensaures Calcium enthalten, ferner unterscheidet man, je nach dem Vorwiegen von Thon oder Sand, Thonmergel und Sandmergel. Die Mergel bestehen nämlich hauptsächlich aus kohlensaurem Calcium, kohlensaurem Magnesium, Thon und Sand neben etwas Kieselsäure und Eisenoxydul etc. — Ihre Farbe wird durch Eisen und organische Substanzen bedingt. Die an kohlensaurem Magnesium reichen

Mergel heissen "Dolomitmergel"; sie zeichnen sich dadurch vor den Kalkmergeln aus, dass sie mit Säuren in der Kälte keine oder nur wenig Kohlensäure entwickeln.

Die Untersuchung erstreckt sich auf folgende Bestimmungen:

Die Bestimmung des Wassers.

In der Regel werden 5 g bei 1050-1100 getrocknet

Für eine genaue Bestimmung des Wassers genügt jedoch ein Austrocknen bei 105° nicht. Zu dem Zweck wird die auf einem Platinschiffchen abgewogene Substanzmenge im Verbrennungsrohre erhitzt. das Wasser durch einen trocknen Luftstrom in ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr getrieben und letzteres vor und nach dem Versuch gewogen.

- 2. Die Bestimmung der Kohlensäure.
 - a) Gewichtsanalytisch, vergl. S. 17
 - b) Volumetrisch nach Scheibler.

Der Scheibler'sche Apparat (Fig. 14) besitzt folgende Einrichtung: 2 Glasrohre von 28 mm Durchmesser sind an einem Holzstativ in senkrechter Stellung befestigt Das Rohr zur Rechten ist in halbe und ganze Centimeter geteilt und fasst etwa 300 ccm. Unten sind beide Rohre durch ein gebogenes Glasröhrehen miteinander verbunden.

Fig. 14. Kohlensaure-Bestimmungs-Apparat nach Scheibler.

Das Rohr links ist oben nur mit einem Wattepropfen verschlossen. Von diesem Rohre geht unten eine Glasröhre ab, welche nach aufwärts gebogen ist und durch einen mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch mit einer unten tubulierten offenen Flasche in Verbindung steht. Der Schlauch muss so lang sein, dass man die Flasche bequem auf das über dem Stativ befindliche Brettchen stellen kann. Das graduierte Glasrohr ist oben durch eine nach unten führende Röhre, an welcher sich seitlich ein Ansatz mit Glashahn befindet, mit einem spindelförmig erweiterten Glasrohr verbunden, welches die Kohlensäure aufnimmt, damit dieselbe nicht durch das Wasser in dem graduierten Glasrohr absorbiert wird. Mit dem unteren Ende dieser Glasspindel wird durch einen Kautschukschlauch das Entwickelungsgefäss verbunden, eine einfache Glasflasche mit weitem Halse, in welchen ein mit Rohr versehener Kautschukstopfen genau hinein passt. Beim Gebrauch des Apparates stellt man die mit Wasser gefüllte Flasche oben auf das Brett und lässt, während der Glashahn rechts geöffnet ist, die beiden Rohre bis über die Teilung hinaus voll laufen. Darauf setzt man die Flasche herunter und lässt durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes so viel Wasser ablaufen, dass der untere Meniskus im graduierten Rohre auf O steht.

Um immer annähernd gleiche Tension des Wasserdampfes zu haben, schwenkt man die Entwickelungsflasche vor dem Gebrauch mit konzentrierter Kochsalzlösung aus. Darauf

bringt man in dieselbe mit einer Pipette 20 ccm Salzsäure (1 Teil konzentrierte Salzsäure, 3 Teile Wasser), setzt mit einer geraden Tiegelzange ein Porzellantiegelchen mit 2-4 g der zu untersuchenden Substanz, je nach dem Gehalt derselben an Kohlensäure, in die Säure und drückt den Kautschukstopfen fest in den Hals der Flasche, ohne diese mit der Hand zu erwärmen. Jetzt schliesst man den Glashahn und lässt etwa 20 ccm Wasser durch Öffnen des Quetschhahnes absliessen, weil sonst beim Beginn durch die heftige Kohlensäureentwickelung das Wasser aus dem Rohre links herausgeschleudert würde. Hierdurch wird das Niveau im Rohre rechts etwas sinken, sich jedoch bei einem Punkte ganz konstant einstellen. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist der Apparat an irgend einer Stelle undicht. Alsdann ergreift man mit der linken Hand den Quetschhahn, mit der rechten die Entwickelungsflasche am Halse (um Erwärmung zu vermeiden), neigt die Flasche bis zum Umfallen des Tiegels und setzt sie darauf in eine kreisförmig schüttelnde Bewegung. Während der Kohlensäureentwickelung lässt man durch Öffnen des Quetschhahnes immer so viel Wasser abfliessen, als das Niveau im Rohre rechts sinkt. Man schtttelt, bis das Niveau im Rohre rechts konstant bleibt, lässt dann den Apparat 10 Minuten ruhig stehen, schüttelt nochmals, stellt das Wasser in den Röhren auf gleiches Niveau ein und liest die Anzahl der entwickelten Kubikcentimeter Kohlensäure ab. Unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes berechnet man das Gewicht der Kohlensäure oder des ihr entsprechenden Calciumkarbonats nach den von Finkener berechneten Tabellen, in welchen das Gewicht eines Kubikcentimeter Kohlensäure in tausendstel Milligrammen angegeben ist (vergl. Tabelle No. Ia und Ib am Schluss). In diese Zahl ist zugleich der Fehler eingerechnet, der dadurch entsteht, dass das Gas feucht gemessen und eine gewisse Menge Kohlensäure von der Salzsäure des Entwickelungsgefässes absorbiert wird.

Für die volumetrische Bestimmung der Kohlensäure sind eine Reihe ähnlicher, auf demselben Prinzip beruhender Apparate angegeben, von denen noch besonders der von G. Lunge und L. Marchlewski¹) erwähnt sein möge.

- 3. Bestimmung der organischen Stoffe.
- a) Annähernd erhält man die Menge derselben indirekt durch anhaltendes Glühen, indem man von dem Gesamt-Glühverluste die gefundene Wasser- und Kohlensäuremenge abzieht.
 - b) Direkt, wenn humose Stoffe vorhanden sind, wie bei Boden S. 15 u. f.
 - 4. Bestimmung der Schwefelverbindungen wie bei Boden 41.
 - 5. Bestimmung des Eisenoxyduls wie bei Boden S. 43.
 - 6. Vollständige Analyse.
- a) Salzsäure-Auszug: 10 g werden mit Salzsäure zur Trockne verdampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und auf 500 ccm gebracht. In je 25 ccm werden bestimmt:
- α) Eisenoxyd und Thonerde nach Oxydation mit chlorsaurem Kalium durch Fällen mit Ammoniak bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion und schnelles Filtrieren. Sollen beide Teile getrennt bestimmt werden, so behandelt man in derselben Weise 100 ccm, löst den Niederschlag vom Filter in verdünnter Schwefelsäure, reduciert mit Zink im Kolben mit Bunsen'schem Ventil und titriert mit Chamāleon wie bei Boden S. 26, β 1. Bei grösseren vorhandenen Mengen Eisenoxyd und Thonerde fällt man wie bei Boden S. 26, β 2 mit essigsaurem Natrium.
- β) Kalk und Magnesia werden im Filtrat der Ammoniakfällung durch Zusatz von Ammoniumoxalat bezw. Natriumphosphat wie üblich bestimmt.
- γ) Phosphorsäure. Die Mergel und Kalksteine enthalten nur in ganz seltenen Fällen nennenswerte Mengen Phosphorsäure. Soll diese bestimmt werden, so nimmt man 200 ccm des Filtrats und mehr, macht dieses erst ammoniakalisch, dann salpeter-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, S. 229.

sauer und fällt die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon, vergl. unter "Düngemittel" S. 143.

- d) Schwefelsäure und Alkalien wie bei Boden S. 30 u. f.
- b) Schwefelsäure-Aufschliessung:

Der in Salzsäure unlösliche und ausgewaschene Rückstand wird erst mit einer Lösung von Natriumkarbonat und etwas Natriumhydroxyd ausgekocht, um die durch Salzsäure gelöste Kieselsäure zu bestimmen; der ausgewaschene Rückstand hiervon wird direkt noch feucht zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale bis fast zur Trockne verraucht und die aufgeschlossene Masse zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile (Kieselsäure, Thonerde, Sand, Kalk und Alklien) wie bei Boden S. 32 behandelt.

c) Erfordert die Analyse auch eine Bestimmung der Silikate in dem Sande, so wird genau wie bei Boden S. 33 u. f. verfahren.

Die Beurteilung der Mergel- und Kalksteine. Zum Brennen von Kalksteinen für landwirtschaftliche Düngungszwecke sind die reinsten, d. h. die fast nur aus kohlensaurem Calcium bestehenden Sorten (Weisskalksteine) am besten. Thon und Sand enthaltende Kalksteine (Wasserkalksteine) brennen sich entweder nur schwierig oder liefern hydraulische Kalke, welche im Boden leicht zu festen cementartigen Klumpen zusammenballen.

Über die Frage, ob und wann ein Kalkstein bezw. Mergel zur Cementfabrikation geeignet ist, vergl. weiter unten unter "Roman-Cemente".

Bei den Mergeln entscheidet ausser dem Gehalt an kohlensauren Salzen (Kalk und Magnesia) der Grad ihrer Verwitterbarkeit, d. h. die Schnelligkeit des Zerfallens zu feinem Pulver; denn je feinpulveriger dieselben sind, um so schneller und besser wirken sie bei gleichem Gehalt. Zur Prüfung der Verwitterbarkeit lässt man die steinigen Mergel eine Zeit lang, am besten im Winter, um sie auch dem Froste auszusetzen, an der Luft liegen und beobachtet, ob sie unter diesen Verhältnissen zu kleineren Stückchen und feinem Pulver zerfallen. Bezüglich einer etwaigen "Schlämmanalyse" vergl. unter "Boden" S. 7 u. f.

Ein Gehalt an Eisenoxydul befördert das Zerfallen, wirkt aber andererseits bei grösseren Mengen wieder nachteilig und soll z.B. das Schorfigwerden der Kartoffeln begünstigen.

Strontianit.

In einigen Orten von Westfalen finden sich Mergel und Kalksteine mit Strontianit durchsetzt, welcher in der Zuckerindustrie Verwendung gefunden hat. Der Strontianit enthält neben Strontium- stets etwas Calcium-, selten Baryum-Karbonat, ferner als Verunreinigung Sand, Thon und Schwefelkies.

Zur Bestimmung des Unlöslichen werden 20 g Strontianit mit 100 ccm verdünnter Salzsäure von 1,07 specifischem Gewicht ohne Erwärmen gelöst, der Rückstand nach längstens 12 Stunden abfiltriert und gewogen.

Zur weiteren Untersuchung derartiger Gesteine sind folgende Methoden in Vorschlag gebracht:

- 1. Sogenannte deutsche Methode:
- 1 g Strontianit 1) wird in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung erhitzt und mindestens 10 Minuten in lebhaftem Kochen erhalten. Nachdem die

¹) Oder besser 10 g, indem man das Filtrat davon auf 1000 ccm bringt und hiervon 100 ccm zur Bestimmung von Strontian und Kalk verwendet.

Lösung etwas abgekühlt ist, wird nach Oxydation mit etwas chlorsaurem Kalium mit kohlensäurefreier Ammoniakflüssigkeit in schwachem Überschuss gefällt (es empfiehlt sich, einige Tropfen Rosolsäurelösung als Indikator zuzusetzen), die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, bis der Niederschlag flockig wird, dann rasch filtriert und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Der gesammelte Niederschlag wird verascht, gewogen und nach Abzug der Filterasche als "Oxyde" in Rechnung gestellt. Der Niederschlag besteht aus etwas Eisenoxyd, bezw. Schwefelkies, Thonerde und Sand.

Das Filtrat wird mit Ätzammoniak und kohlensaurem Ammon gefällt, der Niederschlag (Sr CO₃ + CaCO₃) nach dem Absetzen abfiltriert und mit kochendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Darauf löst man den Niederschlag unter Bedecken des Trichters mit verdünnter Salpetersäure, wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion nach und dampft Lösung und Waschwasser auf dem Wasserbade in einer Glasschale zur Trockne ein. Man trocknet die Glasschale bei 130 o und nimmt nach dem Erkalten mit einem Gemisch von gleichen Teilen Äther und absolutem Alkohol auf. Um ein vollständiges Extrahieren des Calciumnitrates zu ermöglichen, müssen die Strontiumnitrat-Krystalle thunlichst zerdrückt werden. Man wäscht die Masse auf einem Filter mit dem Äther-Alkohol-Gemisch aus, bis das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure nach einigem Stehen keine Reaktion mehr giebt, trocknet bei 100 o im Trockenschrank und wägt, nachdem man das vom Niederschlage befreite Filter für sich verascht und den Krystallen beigefügt hat.

Man kann aber auch richtiger die Krystalle auf einem vorher gewogenen Filter sammeln, trocknen und wägen.

Die gefundene Menge $Sr(NO_3)_2$ multipliziert mit 0,697 ergiebt die Menge Strontiumkarbonat.

Zur Bestimmung des Calciumkarbonates erwärmt man das Filtrat gelinde auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung des Äthers, fällt mit verdünnter Schwefelsäure, lässt nach dem Erkalten einige Zeit stehen, filtriert, wäscht einmal mit Alkohol nach, lässt langsam trocknen und glüht. 1)

Die gefundene Menge ${\rm CaSO_4}$ multipliziert mit 0,735 giebt die Menge des Calciumkarbonates.

2. Sogenannte französische Methode.

2 g der pulverisierten Probe werden mit Salzsäure in geringem Überschuss zur Trockne verdampft, mit Wasser, dem man 10 g Natriumacetat zugesetzt hat, aufgenommen, längere Zeit gekocht, der Niederschlag (Eisenoxyd und Thonerde neben Gangart) abfiltriert und mit heissem Wasser gut ausgewaschen.

Das klare Filtrat wird in einer Porzellanschale unter Zusatz von 400 ccm einer Lösung von schwefelsaurem Ammon, die 250 g festes schwefelsaures Ammon pro 1 Liter enthält, so dass auf 1 g Substanz 50 g Ammonsulfat kommen, gelinde $^{1}/_{2}$ bis $^{3}/_{4}$ Stunde gekocht, sodann 12 Stunden beiseite gestellt, abfiltriert und mit obiger Ammonsulfatlösung ausgewaschen. (Etwa $^{1}/_{2}$ Liter Lösung genügt zum Auswaschen.) Das Filter wird getrocknet, mit Schwefelsäure befeuchtet, geglüht und gewogen. Die gefundene Menge $Sr SO_{4}$ multipliziert mit 0,8038 giebt die Menge $Sr CO_{3}$. Es ist von äusserster Wichtigkeit, sich von der Reinheit des Ammonsulfats zu überzeugen, da sonst die erhaltenen Resultate sehr abweichend sein können.

¹) Zur Entfernung des CaS giebt man nach dem Erkalten einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu, dampft ein und glüht vorsichtig.

Die Bestimmung des Strontiums im Strontianit, wie hier angegeben, ergiebt nach Meissl stets zu hohe Resultate, weil mit dem Strontian stets Kalk und Baryt ausfällt; es ist deshalb notwendig, sowohl Kalk wie Baryt zu bestimmen und diese von dem ersteren Niederschlag in Abzug zu bringen, wie es bei dem von den österreichischen Chemikern vereinbarten Verfahren geschieht. Darnach werden 20 g der gut gemischten Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst und in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft, dann die Kieselsäure daraus, wie üblich, abgeschieden. Sodann wird von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltriert und das Filtrat auf 500 ccm gebracht. 50 ccm des klaren Filtrates - 2 g Substanz werden mit möglichst kohlensäurefreiem Ammon gefällt, in Salzsäure gelöst, nochmals gefällt und auf diese Weise Eisen und Thonerde entfernt. Das Filtrat von diesem Eisenund Thonerde-Niederschlag wird schwach ammoniakalisch gemacht und in der Kälte mit reinem, gipsfreiem, schwefelsaurem Ammon die Fällung des Strontians ausgeführt — auf 1 g der ursprünglichen Substanz nimmt man 2 g schwefelsaures Ammon zur Fällung —. Nach 12 stündigem Stehen hat sich der Niederschlag von schwefelsaurem Strontium, der noch durch schwefelsaures Baryum und schwefelsaures Calcium verunreinigt ist, vollkommen abgesetzt; hierauf wird der Niederschlag filtriert und mit ammonsulfathaltigem Wasser ausgewaschen. Die dem Niederschlag anhängenden Mengen von schwefelsaurem Baryum und schwefelsaurem Calcium müssen in Abzug gebracht werden.

Dieselben werden in folgender Weise¹) bestimmt:

- 1. Baryum: 5 g Substanz werden in Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft und bei 190° 2 Stunden getrocknet; das salpetersaure Calcium wird mit Alkohol und Äther extrahiert. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, ammoniakalisch gemacht, mit essigsaurem und chromsaurem Ammoniak gefällt, das chromsaure Baryum in Salzsäure gelöst und als schwefelsaures Baryum gefällt.
- 2. Calcium: 10 g Substanz werden in 50 ccm Salzsäure von 20 Bé. gelöst, die Lösung mit 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure, welche vorher auf die Hälfte verdünnnt wurde, gefällt, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und filtriert. Die Hälfte des Filtrates wird mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon gefällt und das gefällte oxalsaure Calcium mit Chamäleon titriert.

Thone.

Thon ist ein Verwitterungsprodukt des Feldspats. Man versteht unter Thon im engeren Sinne amorphe, wasserhaltige, kieselsaure Thonerde, im weiteren Sinne ein wasserhaltiges Doppelsilikat aus kieselsaurer Thonerde mit kieselsauren Erden, Alkalien, Eisen und staubfeinem Sande.

Bezüglich der Probenahme und Schlämmanalyse vergl. unter "Mineral-Böden" S. 7.

Die chemische Untersuchung hat sich zu erstrecken auf die Bestimmung der Menge der Thonerde und der an diese gebundenen Kieselsäure, ferner auf die der Menge des beigemengten Sandes, des Calcium- und Magnesiumkarbonats, des Eisenoxyduls und Eisenoxyds, der Schwefelsäure und auch event. des Chlors.

Zur Bestimmung:

- 1. des Wassers erhitzt man eine gewogene Menge bis zur Gewichtskonstanz auf 120°,
 - 2. der Kohlensäure: wie bei Boden S. 17,

¹⁾ Vergl. R. Fresenius: Zeitschr. f. anal. Chemie 1893, Bd. 32, S. 189 und 312, wo zweckmässigere Trennungsmethoden angegeben sind.

- 3. des Eisenoxyduls: wie bei Boden S. 43,
- 4. Vollständige chemische Analyse.
- a) Salzsäure-Auszug.
- 5 oder 10 g werden mit Salzsäure zur Trockne verdampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, in einen 500 ccm-Kolben filtriert und ausgewaschen.

Der Salzsäure-Auszug wird wie beim Mergel auf die einzelnen Bestandteile untersucht. Der unlösliche Rückstand wird mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und etwas Ätznatron ausgekocht, abfiltriert und ausgewaschen; das Filtrat wird mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft, um die durch Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure zu ermitteln.

b) Schwefelsäure-Aufschliessung.

Der Rückstand von der Behandlung mit Salzsäure wird nach dem Auskochen mit einer Lösung von Natriumkarbonat und etwas Ätznatron mit Wasser vollkommen ausgewaschen und noch feucht samt dem Filter zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale auf einer Asbestplatte bis fast zur Trockne verdampft oder noch genauer nach S. 20, 7 b in einem zugeschmolzenen Rohre aufgeschlossen. Die aufgeschlossene Masse wird wie bei Boden S. 32, 2a zur Bestimmung der aufgeschlossenen Kieselsäure, des Sandes und der einzelnen Basen verwendet.

- c) Erfordert die Analyse auch eine Bestimmung der Silikate in dem Sand, so wird genau wie bei Boden S. 34 verfahren.
 - 5. Anhaltspunkte zur Beurteilung.

Die in der Natur durch Verwitterung der zusammengesetzten Silikatgesteine vorkommenden Thonablagerungen zeigen in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung, auf ihre physikalische Eigenschaft und ihre Verwendbarkeit ausserordentliche Verschiedenheit.

Im allgemeinen werden die verschiedenartigen Eigenschaften der Thone und thonigen Ablagerungen bedingt:

- 1. durch die Art des Gesteins, dessen Verwitterungsprodukt der Thon ist,
- 2. durch das Alter des Thonlagers,
- 3. durch den Ort der Ablagerung und die herrschend gewesenen und noch herrschenden klimatischen Verhältnisse,
- 4. durch eingeschwemmte fremde Bestandteile, hier besonders der organischen Stoffe, deren Gegenwart die Überführung des Eisens in Eisenoxydulsulfat veranlasste, welches durch einen Auslaugungsprozess fortgewaschen wurde.

Je nach der Verwendbarkeit der Thone lassen sich dieselben folgendermassen klassifizieren:

- 1. Kaolin oder Porzellanerde.
- 2. Plastische Thone:
 - a) der Pfeifenthon,
 - b) der feuerfeste Thon,
 - c) der Töpferthon.
- 3. Ziegelerde.

1. Der Kaolin oder die Porzellanerde.

Derselbe — hauptsächlich im Urgebirge vorkommend — ist, abgesehen von geringen Verunreinigungen, eine Verbindung von Kieselsäure mit Thonerde und chemisch gebundenem Wasser; er hat nach Forchhammer die Zusammensetzung:

Kieselsäure 47,03°/₀. Thonerde 39,23 , Wasser 13,74 ,

2. Die plastischen Thone.

Dieselben sind als Kaoline zu betrachten, welchen wechselnde Mengen Eisenoxydhydrat, Manganoxydhydrat, kohlensaures Calcium, kieselsaures Magnesium und organische Stoffe beigemengt sind. Je grösser in den Thonen der Gehalt an fremden Beimengungen ist, besonders an Kalk, Magnesia und Alkalien, desto schmelzbarer werden sie. Eisenoxyd hat weniger Einfluss auf die Feuerbeständigkeit der Thone. Die als feuerfester Thon zur Fabrikation von Muffeln, Retorten, Schmelztiegeln, Bekleidungen für Feuerungsanlagen Verwendung findenden Thone sollen nicht mehr als $5-10\,^{\rm o}/_{\rm o}$ Beimengungen enthalten; je mehr die Flussmittel (Kalk, Magnesia, Alkalien) die Menge von $4\,^{\rm o}/_{\rm o}$ übersteigen, bei um so niedrigerer Temperatur macht sich die Verschiedenheit in der Feuerbeständigkeit geltend.

Im allgemeinen kann man annehmen, dass es bei Beurteilung des pyrometrischen Wertes eines feuerfesten Thones aus der chemischen Analyse im grossen und ganzen auf 2 Verhältnisse ankommt, nämlich:

- 1. auf das Verhältnis der Thonerde zu den Flussmitteln,
- 2. auf das der Thonerde zu der Kieselsäure.

Je mehr Thonerde ein Thon auf 1 Teil Flussmittel enthält, um so schwerer ist derselbe schmelzbar, wie andererseits die Feuerflüssigkeit eines Thones zunimmt mit der grösseren Kieselsäuremenge.

Ist bei zwei oder mehreren Thonen bald das eine, bald das andere Verhältnis vorwiegend oder zurücktretend, so lässt sich nach C. Bischof durch eine einfache Berechnung — durch Division des Sauerstoffquotienten (der Thonerde in die Kieselerde), in den Sauerstoffquotienten (der Flussmittel in die Thonerde) — der pyrometrische Wert, ausgedrückt in einer ganz bestimmten Zahl, feststellen.

Um die Art der Berechnung zu zeigen, dienen folgende Beispiele:

I. Thon von Wellesweiler.	Sauerstoff
Thonerde	16,399 O
Kieselerde, chem. geb	00 407 O
" als Sand	26,427 O
Magnesia 0,31) 0,124)	
Kalk 0,45 0,129	1 501 0
Eisenoxyd	= 1,521 0
Alkalien	
Glühverlust	
Formel: $10.78 \text{ (Al}_2O_3 + 1.61 \text{ SiO}_2) + \text{RO oder auf}$	
1. 10,78 Thoncrde kommt 1 Teil Flussmittel,	
	10.78
	10.10 0 =0
2. 1 Teil Thonerde kommt auf 1,61 Kieselerde, giebt den Quotienten	$\frac{10,16}{1.61} = 6,70,$
 Teil Thonerde kommt auf 1,61 Kieselerde, giebt den Quotienten 17.36 Kieselerde auf 1 Teil Flussmittel. 	$\frac{10,16}{1,61} = 6,70,$
3. 17,36 Kieselerde auf 1 Teil Flussmittel.	$\frac{10,10}{1,61} = 6,70,$
3. 17,36 Kieselerde auf 1 Teil Flussmittel. II. Thon von Duttweiler.	$\frac{16,16}{1,61} = 6,70,$ Sauerstoff
3. 17,36 Kieselerde auf 1 Teil Flussmittel. II. Thon von Duttweiler. Thonerde	·
3. 17,36 Kieselerde auf 1 Teil Flussmittel. II. Thon von Duttweiler. Thonerde	Sauerstoff 11,711 O
3. 17,36 Kieselerde auf 1 Teil Flussmittel. II. Thon von Duttweiler. Thonerde	Sauerstoff
3. 17,36 Kieselerde auf 1 Teil Flussmittel. II. Thon von Duttweiler. Thonerde	Sauerstoff 11,711 O
3. 17,36 Kieselerde auf 1 Teil Flussmittel. II. Thon von Duttweiler. Thonerde	Sauerstoff 11,711 O 31,253 O
3. 17,36 Kieselerde auf 1 Teil Flussmittel. II. Thon von Duttweiler. Thoncrde	Sauerstoff 11,711 O
3. 17,36 Kieselerde auf 1 Teil Flussmittel. II. Thon von Duttweiler. Thoncrde	Sauerstoff 11,711 O 31,253 O
3. 17,36 Kieselerde auf 1 Teil Flussmittel. II. Thon von Duttweiler. Thonerde	Sauerstoff 11,711 O 31,253 O

¹⁾ Als Eisenoxydul berechnet.

²⁾ Als Kali berechnet.

Formel: $2,67 \text{ (Al}_2O_3 + 2,67 \text{ SiO}_2) + \text{RO oder}$

- 1. 2,67 Thonerde auf ein Flussmittel,
- 2. 1 Teil Thonerde auf 2,67 Kieselerde, giebt den Quotienten $\frac{2,67}{2,67} = 1$,
- 3. 7.13 Kieselerde auf 1 Flussmittel.

Mit der Grösse des Quotienten steigt die Schwerschmelzbarkeit des Thones und gehört in der That der erstere Thon (von Wellesweiler) zu der besten Klasse, während der zweite zu der niedrigsten Klasse gerechnet werden muss.

Ausnahmen von dieser Regel finden ihre Erklärung in charakteristischen, physikalischen Umständen, deren nicht zu unterschätzende Bedeutung dadurch ins rechte Licht gesetzt wird. Der bezeichnete Quotient giebt nicht allein ein Mass, sondern bildet das eigentliche Kriterium für die Genauigkeit der Gesamtbeobachtungen, sei es, dass wir dadurch ein korrektes oder ein zu modifizierendes Bild erlangen.

Da die Schwerschmelzbarkeit eines Thones abhängig ist von dem Verhältnis der Thonsubstanz zu den Flussmitteln, so lässt sich der Grad der Feuerbeständigkeit annähernd beurteilen durch Zusätze von reiner Kieselsäure und Thonerde zu dem zu prüfenden Material, welches man in innigster Mischung zu dünnen Platten auswalzt, gut austrocknet und einer sehr hohen Temperatur aussetzt.

Man wendet zweckmässig als Zusatzmittel ein Gemisch von gleichen Teilen staubfeinem Bergkrystall und absolut reiner Thonerde — erhalten durch Fällen von Ammoniak-Alaun mit Ammoniak und wiederholtes Auswaschen — an. Es werden für jeden Versuch verschiedene Proben mit 5, 10, 15, 20% Zusatz von Thonerde-Kieselsäure geglüht und nach dem Glühen beobachtet, bei welcher Probe ein Schmelzen nicht mehr stattgefunden hat.

Zur Beurteilung von feuerfesten Thonen können noch folgende Analysen dienen:

		Thon	V	n	Mülheim	Obersuh.
Kieselsäure .					35,35 % ₀	64,10%
Thonerde					35,36 ,	26,26 "
Kalk					0,16 ,	0,75 "
Magnesia					0,07 "	1,42
Eisenoxyd					2,69 "	4,36 ,
Kali					1,24 "	1,26 ,
Natron						1,42 ,
Wasser	,				11,72 "	0,53 ,, .

Die Töpferthone besitzen merkliche Mengen von Eisenoxyd und kohlensaurem Calcium und haben eine Zusammensetzung von etwa 57—61 0 /₀ Kieselsäure, 24—37 0 /₀ Thonerde, 4—7,5 0 /₀ Eisenoxyd, 0,5—2,5 0 /₀ Kalkerde und einen Sandgehalt, der beispielsweise beim Bunzlauer Thon bis 30 0 /₀ geht.

Diese Thone vertragen eine ziemlich starke Hitze, ohne zu schmelzen, können jedoch bei sehr gesteigerter Hitze in eine glasige Schlacke umgewandelt werden.

Die Töpferthone lassen sich in allen sedimentären Formationen bis in das Diluvium hinein verfolgen, besonders reich daran sind jedoch die Kreideformation und die tertiären Formationsgruppen.

Zusammmensetzung der Töpferthone von

Zunai	u	u ı	шС	ц 6	 	- 5	 ci robici	LUNE YOU
								Lautersheim
Kieselsäu	re						32,51%	49,00 º/o
Thonerde	:						21,60 "	33,09 "
Kalk							0,34 "	2,00 ,
Magnesia	ı						0,74 ,	0,20 ,
Eisenoxy	d						5,69 "	2,10 "
							2,50 ,	
							6,39 ,	13,56
							30,51 "	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,

3. Ziegelerde.

Die am hänfigsten für die Ziegelfabrikation verwendete Ziegelerde, deren Benennung eine äusserst verschiedene ist, besteht in einer in sehr variierenden Verhältnissen gemengten Masse von Thon, Sand und Eisenoxyd, zu der meist noch Kalk, Magnesia, Alkalien und Bitumen treten.

Das Verhältnis von Thon und Sand bewegt sich von $80-40\,^0/_0$ für Thon und von $20-60\,^0/_0$ für Sand; im ersteren Falle nennt man die Ziegelerde fett, im letzteren mager.

Ein Teil der Kieselsäure ist mit der Thonsubstanz chemisch gebunden, während ein anderer als freie Kieselsäure mit ihr in innigster Mischung vorhanden durch Kochen mit Kalilauge in Lösung gebracht werden kann. Quarzmehl, feiner und gröberer Sand lassen sich durch einen Schlämmprozess von der kieselsauren Thonerde trennen.

Das Eisenoxyd, sowie auch das Eisenoxydhydrat sind einerseits an Kieselsäure chemisch gebunden, andererseits durch Einschwemmung mechanisch beigemengt.

Beim Brennen färbt das Eisenoxyd die Ziegelerde rot, sobald Mengen von $4^{\circ}/_{0}$ davon vorhanden sind.

Im allgemeinen kann man annehmen: eine thonerdereiche und eisenarme Ziegelerde brennt sich weiss, eine mässig eisenhaltige Ziegelerde brennt sich ledergelb, eine thonerdearme und eisenreiche Ziegelerde brennt sich rot, eine thonerdearme und eisenreiche Ziegelerde mit einem Gehalt an Kalkerde brennt sich bei niederer Temperatur rot, bei hoher dagegen durch Bildung von Calcium-Eisensilikat gelb. Der Eisengehalt der Ziegelerde befördert beim Brennen das Sintern und demgemäss das Brennen der Ware bei niederer Temperatur.

Während ein hoher Kalkgehalt, zumal wenn derselbe in festen Kalkknollen vorhanden, für das Brennen der Ziegel nicht zulässig ist, indem derselbe beim Brennen zu Ätzkalk wird, welcher später durch seine Umwandlung in Calciumhydroxyd und Karbonat die Steine zum Zerfallen bringt, wirkt ein Gehalt von $10\,^0/_0$ bis zu $15\,^0/_0$ Calciumkarbonat in gleichmässiger Verteilung günstig, weil derselbe beim Brennen dem Zerspringen und Rissigwerden der Steine entgegenwirkt.

Gips, der sich zuweilen in der Ziegelerde vorfindet, übt keinen Einfluss aus, wenn man die Steine so stark brennt, dass die Schwefelsäure ausgetrieben wird. Bei schwachem Brennen aber wird der Gips nur entwässert und veranlasst durch Wiederaufnahme des vorloren gegangenen Krystallwassers eine Zerstörung des Steines.

Beim Vorhandensein von Magnesia bildet sich, wenn mit schwefelreicher Steinkohle gebrannt wurde, Magnesiumsulfat, welches später auswittert und den Stein an seiner Oberfläche zerstört. Die an frischen Mauern auswitternde weisse Schicht wird in der Praxis irrtümlich "Salpeter" genannt.

Bei Anwesenheit von Kali und Natron kann sich in ähnlicher Weise beim Brennen schwefelsaures Kalium oder Natrium bilden, welche durch Auswitterung ebenfalls schädlich wirken.

Bitumen, welches dem Rohmaterial häufig eine dunkle Farbe verleiht, wird beim Brennen vollständig zerstört. Sehr häufig vorkommende graue und grüne Ausschläge an den gebrannten Steinen werden durch vorhandenes Vanidin ver anlasst.

Schwefelkies, der sich häufig in der Ziegelerde vorfindet, erleidet bei geringerer Rotglut eine Oxydation zu Eisensulfat, welches als solches den Stein durch

späteres Auskrystallisieren mürbe machen würde. Bei gesteigerter Hitze findet indes ein Zersetzen des Salzes statt, indem die Schwefelsäure verflüchtigt wird, während Eisenoxyd zurückbleibt.

Neben der chemischen Analyse empfiehlt sich für die Beurteilung, ob eine Ziegelerde für gewisse Zwecke brauchbar sei, eine grössere Probe praktisch in der Weise zu prüfen, dass man dieselbe in anderen Ziegeleien, die ein tadelloses Produkt liefern, brennen lässt.

Zur Vergleichung möge hier die Zusammensetzung von drei Ziegelerden, die sich besonders für die Ziegel-Fabrikation brauchbar erwiesen haben, aufgeführt werden:

Sand					61,26 %	54,70°/ ₀	50,76 %
Kieselsäure					15,08 "	21,04 "	14,86 ,
Thonerde .					10,58 "	10,96 ",	10,78 "
Eisenoxyd				:	2,56 ,	3,57 ,	2,57 ,
Kohlensaure	8	Cal	ciu	m	Spur	0,54 ,	8,34 ,
Magnesia .					0,05 "	0,12 ,	0,12 ,
Alkalien .					Spur	Spur	Spur
Glühverlust						3,78 ,	5,20 "
Wasser .					6,89 "	5,29 "	7,37 ,, .

Kalk, Cement.

Gebrannter Kalk.

Bei einem Gehalt von mindestens 90 % CaCO3 sind die in der Natur vorkommenden Kalksteine geeignet, im gebrannten Zustande als Mörtelmaterial verwertet zu werden.

Ein gehaltreicher, gut gebrannter Kalk mit wenig Verunreinigungen löscht sich, mit Wasser übergossen, schneller zu einem zarten, unfühlbaren Mehl oder Brei als ein sogenannter magerer Kalk, welcher letztere ein mehr körniges Pulver oder einen sich sandig anfühlenden Brei liefert.

Mit Sand oder Kies gemischt liefert der Kalkbrei den Luftmörtel, welcher die Eigenschaft hat, nach einiger Zeit durch Wasserverlust und Kohlensäureaufnahme eine feste Masse zu bilden, deren grösste Festigkeit häufig erst nach vielen Jahren erreicht wird. Die chemische Untersuchung des gebrannten Kalkes und des Mörtels geschieht im allgemeinen nach den bei Bodenanalysen und Kalkstein angegebenen Methoden. Dieselbe ist gerichtet auf die Bestimmung des Gesamtkalkes, des Calciumoxydes bezw. Hydroxydes, der Kohlensäure, der hydratischen Kieselsäure, des Sandes, der Thonerde und des Wassers.

1. Bestimmung des Wassers.

Ein einfaches Trocknen bei 105° genügt nicht, das chemisch gebundene Hydratwasser auszutreiben; auch ist ein Glühen nicht statthaft, weil hierdurch ein Entweichen der Kohlensäure herbeigeführt werden würde.

Die Bestimmung des Wassers geschieht am besten in der Weise, dass man 1—2 g Substanz in einem Platinschifften unter Durchleiten von trockner Luft im Verbrennungsrohr glüht, das entweichende Wasser in einem vorher gewogenen Chlorcalciumrohr¹) auffängt und zurückwägt; die Gewichtszunahme giebt das vorhandene Wasser.

¹) Durch das Chlorcalciumrohr muss vorher einige Zeit trocknes Kohlensäuregas durchgeleitet sein.

2. Bestimmung der Kohlenskure.

Dieselbe wird in 2—5 g Substanz entweder aus dem Gewichtsverlust oder durch Auffangen in Kalilauge ermittelt, vergl. S. 17. Gut ausgebrannter Kalk darf nur Spuren oder höchstens bis $1^{\circ}/_{0}$ Kohlensäure enthalten.

8. Vollständige Analyse.

- 10 g gebrannter pulverisierter Kalk werden unter Bedecken mit einem Uhrglase in einer geräumigen Porzellanschale in Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, einige Zeit im Luftbade oder im Trockenschrank (zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure) erwärmt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert, ausgewaschen und das Filtrat auf 500 ccm gebracht.
- a) Kieselsäure und Sand. Der unlösliche, hinreichend ausgewaschene Rückstand wird getrocknet, geglüht und als Sand + Kieselsäure gewogen; darauf bringt man ihn in eine Porzellanschale oder besser Platinschale, kocht ihn längere Zeit mit einer hinreichenden verdünnten Lösung von Natriumkarbonat und etwas Natriumhydroxyd aus, filtriert, wäscht genügend aus, trocknet, glüht und wägt wieder; das letzte Gewicht ist gleich dem vorhandenen Sand, die Differenz zwischen dieser und der ersten Gewichtsmenge gleich der hydratischen Kieselsäure.
- b) Thonerde (bezw. Eisenoxyd), Kalk und Magnesia. 25 ccm der salzsauren Lösung werden erwärmt, mit Ammoniak bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion versetzt, aufgekocht und schnell filtriert. Der Niederschlag ergiebt Thonerde + Eisenoxyd. Soll letzteres besonders bestimmt werden, so fällt man 100 oder auch 200 ccm der salzsauren Lösung, löst den Niederschlag in Schwefelsäure, reduziert mit chemisch reinem Zink und titriert mit Chamäleon, vergl. S. 26, β 2. Im Filtrat der Ammoniak-Fällung wird wie üblich der Kalk durch Ammoniumoxalat und im Filtrat hiervon die Magnesia durch phosphorsaures Natrium etc. gefällt.
- c) Schwefelsäure und Alkalien. Ist die Bestimmung dieser erwünscht, so nimmt man 200 oder 300 ccm obiger Lösung, fällt in der Kochhitze mit Chlorbaryum, lässt mehrere Stunden in der Wärme stehen, filtriert das Baryumsulfat ab, wägt dieses und versetzt das Filtrat in der Kälte mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon, filtriert und verfährt zur Bestimmung der Alkalien wie sonst nach S. 31.

4. Schnelle Qualitäts-Bestimmung.

Zur schnellen Orientierung über die Güte eines gebrannten Kalkes werden 100 g Kalk in einem Halbliterkolben mit wenig Wasser vollkommen gelöscht, darauf unter Umschütteln mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nachdem der Inhalt durch kräftiges Schütteln gut gemischt ist, werden 100 ccm abpipettiert und in einem Literkolben mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Von dieser so erhaltenen Kalkmilch titriert man 25 ccm mit Normalsalzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, bis die Rosafärbung eben verschwindet. 1 ccm norm. HCl = 0,028 g Ca() in 25 ccm Flüssigkeit. Nach derselben Methode kann auch die Bestimmung des Kalkhydrates in Kalkmilch ausgeführt werden.

Bei Gegenwart von mehr als 2 $^0/_0$ hydratischer Kieselsäure besitzt der Kalk hydraulische Eigenschaften.

Die hydraulischen d. h. hydratische Kieselsäure enthaltenden Kalke (auch Wasserkalke) sind, wie schon oben S. 100 bemerkt, für Düngungszwecke um so weniger geeignet, je mehr hydratische Kieselsäure sie enthalten, weil sie im Boden leicht zu festen, cementartigen Klumpen zusammenballen. Für Düngungszwecke eignen sich am besten die sog. "Weiss- oder Fettkalke", welche bis auf 0,5—2,0 % nur aus Kalk (CaO) bestehen.

Cement oder Wasserkalk.

Unter Cement versteht man im allgemeinen einen Kalkmörtel, welcher die Eigenschaft besitzt, mit Wasser zu einem Brei angerührt unter Wasser zu erhärten. Derselbe enthält einen gewissen Prozentsatz Kieselsäure an Kalk und Thonerde gebunden in einem für Salzsäure leicht aufschliessbaren Zustande.

Wenn auch die Ursache der Erhärtung noch nicht aufgeklärt ist, so glaubt man doch, dass der Prozess unter Bindung von Wasser und von freier Kieselsäure an Basen zu basischen Verbindungen vor sich geht.

Sämtliche Wassermörtel lassen sich einteilen in:

- 1. Puzzolane oder hydraulische Zuschläge,
- 2. Roman-Cemente,
- 3. Portland-Cemente.
- 4. Gemischte Cemente.

Da diese 4 Arten ganz gesonderten Fabrikationen entstammen und weil auch verschiedene Anforderungen an dieselben gestellt werden, so sollen dieselben im nachstehenden einzeln besprochen werden.

1. Puzzolan-Cemente.

Es sind dieses solche Erzeugnisse, welche durch einfaches Vermischen von pulverförmigem Kalkhydrat mit natürlichen oder künstlichen, staubfein zerkleinerten hydraulischen Zuschlägen, d. h. solchen Silikaten, in denen die Kieselsäure in für Salzsäure leicht aufschliessbarer Form vorhanden ist, gewonnen werden.

Von bei uns gewonnenen Zuschlägen ist besonders zu nennen der in manchen Gegenden der Eifel gegrabene Tuffstein oder Trass, welcher aus staubförmiger vulkanischer Asche durch Druck und Wasseraufnahme zu einem porösen aber festen Gestein gepresst ist. Besonders geschätzt ist für die Puzzolanfabrikation der blaue Tuffstein der Eifel.

Von den künstlich gewonnenen Zuschlägen verwendet man seit einigen Jahren zur Herstellung von Puzzolan-Cement Schlacken aus Hochöfen mit 50—60 % Kieselsäure und 15—20 % Thonerde, welche wie Trass in Pulverform mit Kalkhydrat innig gemengt in den Handel gebracht werden; ebenso auch gemahlene Ziegelsteine, gebrannten Alaunschiefer und auch Asche von Braun- und Steinkohlen; überhaupt alle solche Abfallprodukte, welche die Kieselsäure in löslicher verbindungsfähiger Form oder als saure Silikate enthalten.

Die Untersuchung der Puzzolan-Cemente hat sich neben der Bestimmung des Kalkes (vergl. vorstehend unter gebrannter Kalk) auf die Natur des Zuschlages zu erstrecken. Hochofenschlacke giebt sich beim Übergiessen mit Salzsäure durch einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zu erkennen.

Braun- und Steinkohlenasche zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an Alkalien aus; gemahlene Ziegelsteine hinterlassen beim Behandeln mit Salzsäure einen verhältnismässig grossen Rückstand etc.

2. Roman-Cemente.

Der Roman-Cement wird gewonnen durch Brennen von thonhaltigen Kalkmergeln unterhalb der Sintergrenze und Zerkleinerung des gebrannten Gesteins bis zur Mehlform.

Die Güte eines durch Brennen von Kalkmergel gewonnenen Roman-Cementes ist abhängig von dem richtigen Mischungsverhältnisse des in den Gesteinen ent-

haltenen Thones zum Kalk. Mergel, welche auf 100 Teile kohlensaures Calcium 20—25 Teile Thon, 1) d. h. Silikatverbindungen der Thonerde, des Eisens und der Alkalien enthalten mit nicht wesentlichen Mengen groben Sandes, eignen sich zur Cementfabrikation.

Wenn der Sand in staubfeinem Zustande vorhanden ist, so wird auch dieser beim Brennen aufgeschlossen, während grobkörniger Sand als schädlicher Ballast keinen Wert hat.

Die Untersuchung eines für die Roman-Cementfabrikation in Aussicht genommenen Mergels hat sich a) neben der Bestimmung des Kalkes hauptsächlich zu richten auf diejenige der Thonerde, der Kieselsäure und des Sandes (siehe unter "Mergel und Kalksteine"), b) auf die Bestimmung des groben Sandes. Zur Bestimmung des groben Sandes werden 50 g Substanz mit Salzsäure ausgekocht, dekantiert und der Rückstand einer Schlämmoperation (S. 7) unterworfen; es sollen nicht mehr als $3-5\,^{\circ}/_{0}$ grobkörniger Sand vorhanden sein.

Neben der chemischen Analyse und der Schlämmoperation, aus denen man die Mengenverhältnisse der Bestandteile eines für die Cementfabrikation in Aussicht genommenen Mergels erfahren kann, ist man zur Beurteilung der Brauchbarkeit auf die Brennprobe angewiesen. Es werden gegen 5 g des Rohmaterials bis zum vollständigen Verjagen der Kohlensäure bei allmählich steigender Höhe gebrannt, die Masse fein gemahlen, ein Teil derselben wie gebrannter Kalk auflösliche Kieselsäure etc. (S. 108, No. 3) untersucht, ein anderer Teil dagegen mit Wasser zu Kugeln geformt; nach wenigen Minuten werden dieselben in Wasser gelegt und nun in Bezug auf ihr Hartwerden im Wasser beobachtet. Der gebrannte Roman-Cement wird gestampft, gemahlen und durch ein Sieb, welches auf 1 qcm 18 Löcher besitzt. geschlagen.

Das specifische Gewicht des gepulverten Cementes soll 2,723 betragen.

Nachstehend sei eine Analyse des vorzüglichen Kufsteiner Roman-Cementes nach Feichtinger mitgeteilt:

Kalk			55,78	Natron			1,06
Magnesia			1,62	Kieselsäure .			22,53
Thonerde			8,90	Kohlensäure .			1,46
Eisenoxyd			6,05	Schwefelsäure.			1,85
Kali			0,75		•		·

8. Portland-Cement.

Mit diesem Namen bezeichnet man solche Wassermörtel, welche aus künstlichen Mischungen von Thon und Kalkstein durch Brennen bis zur Sinterung mit darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit gewonnen werden.

Von den Rohmaterialien sind weiche reine Kalksteine, wie hauptsächlich Kreide, Wiesenkalk, Marmor, sowie auch zerfahrener Kalkschlamm verwendbar. Von den Thonen wählt man solche, die möglichst kieselsäurereich sind und nur wenig Sand enthalten. Bei Gegenwart von grösseren Mengen Sand werden die Rohmaterialien nach ihrer Zerkleinerung einem Schlämmprozess unterworfen; die in Klärbassins abgesetzten Massen werden, nachdem dieselben bis zur Knetbarkeit von Wasser befreit sind, durch Rührvorrichtungen und Walzen auf das innigste gemischt und hieraus backsteinartige Kuchen geformt, welche, auf Hürden ausgelegt, in den lufttrocknen Zustand gebracht werden.

¹⁾ Unter Thon versteht man alles in Salzsäure Unlösliche.

Diese werden alsdann in geeigneten Öfen bei allmählich gesteigerter Hitze bis zur Sinterung gebrannt und auf Mühlen zu staubfeinem Pulver gemahlen.

Die Rohmaterialien sind so zu wählen, dass im gebrannten Cement auf 80 Äquivalente (1 Teil) SiO₂ 210—230 Äquivalente (2,4—2,7 Teile) Ätzkalk und 15—25 Äquivalente (0,4—0,6 Teile) Thonerde + Eisenoxyd kommen.

Die chemische Untersuchung des Roman- und Portland-Cementes.

Die chemische Untersuchung geschieht wie bei "gebrannter Kalk" S. 107.

Zur Prüfung der Cemente auf Reinheit können ausser dem specifischen Gewicht (vergl. unter "physikalische Prüfung" S. 112) nach W. und R. Fresenius¹) folgende Verfahren dienen:

- a) Mit Wasser übergossen, darf keine wahrnehmbare Erwärmung der Masse auftreten.
- b) Echter Cement soll in verdünnter Salzsäure sich vollständig oder doch ohne wesentlichen Rückstand lösen. (Eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel und Auftreten eines Geruchs nach $\rm H_2S$ verrät einen Zusatz von Hochofenschlacke.)
- c) 2 g Cement, über der Bunsen'schen Flamme geglüht, dürfen keinen über $2,6^{\,0}/_{0}$ betragenden Gewichtsverlust aufweisen.
- d) Alkalinität: 1 g des fein gepulverten Cements wird mit einer Mischung von 30 ccm Normal-Salzsäure und 70 ccm Wasser 10 Minuten lang unter Umschütteln digeriert und 50 ccm des klaren Filtrats mit Normallauge zurücktitriert; aus der Differenz berechnet man die Alkalinität pro 1 g Substanz.
- 1 g Cement wird zwischen 18,8—21,7 ccm, jedenfalls nicht wesentlich weniger Normalsäure verbrauchen.
- e) Verhalten zu Chamäleon: Die Methode beruht auf dem Vorhandensein von verhältnismässig grösseren Mengen Eisenoxydul und Schwefelverbindungen im Schlackenmehl, welches zur Verfälschung dem Cement zuweilen zugesetzt wird, während das in dem reinen Cement vorkommende Eisen grösstenteils in der Oxydstufe vorhanden ist.
- 1 g des fein gepulverten Cements wird mit 150 ccm einer Mischung von 1 Teil verdünnter Schwefelsäure (von 1,12 specifischem Gewicht) und 2 Teilen Wasser in der Kälte behandelt und Chamäleon-Lösung (etwa $^{1}/_{100} = 0,315$ g pro 1 l) bis zur Rotfärbung hinzugefügt; der Endpunkt wird für erreicht gehalten, wenn die Flüssigkeit einige Minuten lang rot kleibt.

Reiner Cement wird bis zur Oxydation 1 mg, aber niemals mehr als 2,8 mg Kaliumpermanganat gebrauchen, während nach zahlreichen Analysen die Schlackensorten 44—75 mg gebrauchen.

Da die verschiedenen Portland-Cemente im allgemeinen nahezu gleiche Zusammensetzung haben, mag als Muster die Zusammensetzung des vortrefflichen Bonner Portland-Cementes hier angeführt werden:

Kalk 57,18°/	· Eisenoxyd .		5,12%
Magnesia 1,32 "	Kieselsäure .		
Kali 0,58 ,	Kohlensäure		1,90 .
Natron 0,70 "	Schwefelsäure		0,64
Thonerde 9.20			, .

Die Güte und Brauchbarkeit eines Portland-Cementes hängt nicht allein ab von seiner chemischen Zusammensetzung, sondern auch ganz besonders von der Art des

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 23, S. 175.

Brennens, indem durch zu kurzes und starkes Glühen ein Totbrennen eintritt, das eine vollständige Unbrauchbarkeit des Brandes zur Folge haben kann.

Bei Beurteilung eines Cementes ist neben der chemischen Analyse stets die chemisch-physikalische und die physikalische auszuführen.

Chemisch-physikalische Prüfung.

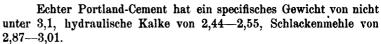
Sehr häufig nehmen schlechte aber schnell bindende Cemente, die einen erheblichen Teil von kaustischem Kalk enthalten, sofort eine mittlere Festigkeit an, die sich jedoch später fortschreitend vermindert, so dass nach einiger Zeit ein vollständiges Zerfallen des verarbeiteten Cementes durch Treiben eintritt.

Um einen Anhaltspunkt für die Beurteilung des Treibens zu gewinnen, empfiehlt es sich, 30 g Cement mit 15 g destilliertem Wasser zu einer plastischen Masse anzurühren und diese in ein Reagenzröhrchen einzufüllen.

Heinzel fand, dass auf diese Weise beschickte Reagenzgläser, an der Luft belassen, bei Verwendung von gutem Cement in den ersten 4 Wochen nicht gesprengt werden; tritt das Zerspringen nach 14 Tagen ein, so hat man es mit einem an Kalk überreichen, treibenden Cement von zweifelhaftem Wert zu thun.

Physikalische Prüfung.

a) Bestimmung des specifischen Gewichtes. Das nebenstehende, von Schumann empfohlene, 100—150 ccm fassende Kölbchen, in welches mittelst eines Glasschliffes ein 40 ccm fassendes, in $^{1}/_{10}$ ccm geteiltes Glassohr eingesetzt wird, wird bis zum Nullpunkt mit Terpentinöl gefüllt; darauf bringt man mit Hilfe eines weiten Trichters durch das eingeteilte Rohr nach und nach 100 g des Cementes, schüttelt, um die Luft vollständig auszutreiben, den Apparat vorsichtig, und wartet bis der Cement sich so weit abgesetzt hat, dass der Flüssigkeitsstand genau abgelesen werden kann. Man erfährt auf diese Weise in der verdrängten Anzahl von Kubikcentimetern das Volumen des Cementes; man hat daher nur mit dieser Zahl in das Gewicht zu dividieren, um das specifische Gewicht zu erhalten.



- b) Nach Vereinbarung der Portland-Cementfabrikanten sollen 100 g Cement auf einem Siebe von 900 Maschen pro 1 qcm höchstens 20 $^{\rm o}/_{\rm o}$ Rückstand hinterlassen.
- c) Die Bindekraft von Portland-Cement soll sowohl an reinem Cement wie auch durch Prüfung einer Mischung von Cement und Sand ermittelt werden. Ein Cement, welcher nach 7 Tagen Erhärtung (1 Tag an der Luft und 6 Tage unter Wasser) eine hohe Festigkeit erlangt hat, darf ohne Bedenken als gut erachtet werden.

Zur Bestimmung der Festigkeitsverhältnisse sollte allein die Druckfestigkeit massgebend sein. Da indes ein zu diesem Zweck brauchbarer Apparat verhältnismässig viel kostet, ist man überein gekommen, die Zugfestigkeit für Beurteilung des Cementes als Kriterium anzunehmen.

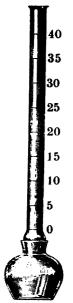


Fig. 15. Schumanns Pyknometer.

Zur Bestimmung der Zugfestigkeit ist ein Normal-Apparat mit Doppelhebel-Übersetzung von Frühling, Michaëlis & Co. allgemein im Gebrauch.

Guter, langsam bindender Portland-Cement soll mittelst dieses Apparates geprüft auf 1 Gewichtsteil Cement mit 3 Gewichtsteilen Normalsand 1) — 1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser — eine Minimal-Zugfestigkeit von 10 kg pro Quadratcentimeter haben. Die Probekörper müssen sofort nach der Entnahme aus dem Wasser geprüft werden.

Cemente, welche eine höhere Festigkeit haben als 10 kg pro Quadratcentimeter, gestatten in den meisten Fällen einen grösseren Sandzusatz.

4. Gemischte Cemente.

Mit diesem Namen sind solche Wassermörtel zu bezeichnen, denen zu ihrem Grundstoff irgend welche fremde Zusätze, beispielsweise Gips, Hochofenschlacke etc. gegeben sind. Die Natur des Zuschlages muss angegeben sein. Die Untersuchung dieser Klasse von Cementen richtet sich nach den angegebenen Gesichtspunkten auf ihre chemische Zusammensetzung und auf die Anforderung, welche an diese Mörtel gestellt werden.

¹) Der Normalsand wird dadurch gewonnen, dass man einen möglichst reinen Quarzsand wäscht, trocknet, durch ein Sieb von 60 Maschen pro Quadrateentimeter siebt und aus dem durchgefallenen Sande mittelst eines Siebes von 120 Maschen pro Quadratcentimeter noch die feinsten Teile entfernt.

Tierische Entleerungen und Stallmist.

Tierische Entleerungen im frischen Zustande. I. Harn.

Die im folgenden aufgeführten Untersuchungsmethoden beziehen sich zunächst auf den Harn der grasfressenden Tiere; sie sind jedoch grossenteils auch auf den Harn der Fleischfresser und des Menschen anwendbar. Hinsichtlich der Begründung und speciellen Ausführung der Methoden verweise ich hauptsächlich auf die bekannten Schriften von Henneberg und Stohmann: "Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer", Heft 1 (1860) und Heft 2 (1863), sowie "Neue Beiträge etc." 1870--72, ferner Neubauer: "Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns", neubearbeitet von H. Huppert und L. Thomas.

1. Das specifische Gewicht des Harns wird entweder mit einem guten Aräometer (Urometer¹)) oder, wenn die Resultate noch genauer ausfallen sollen, durch direkte Wägung im Pyknometer oder auch durch die Westphal'sche Wage (vergl. "Milch") ermittelt, wobei stets auch die Temperatur der Flüssigkeit zu beobachten ist und die Bestimmungen womöglich immer bei ziemlich gleicher, mittlerer Temperatur (15,5°) vorzunehmen sind.

Das specifische Gewicht des Harns schwankt im allgemeinen zwischen 1,010 und 1,040. Bei Anwendung des Urometers sind natürlich vorher alle Schaumblasen von der Oberffäche des Harns sorgfältig mittelst Fliesspapier etc. zu entfernen. Nach vorliegenden Beobachtungen entspricht ein Temperaturunterschied von 30 ungefähr einem Grade des Urometers.

2. Die Gesamtmenge der Trockensubstanz findet man durch Verdampfen des Harnes in einem trocknen Luftstrome (am besten in einem Strome von reinem und trocknem Wasserstoffgas) bei 100°. Man bedient sich hierbei passend eines tiefen Wasserbades, in dessen mittleren Teil eine quer durchgehende und an den Aussenseiten etwas vorstehende Blechhülse eingelötet ist. Ein Porzellan- oder Platinschiffchen wird zu zwei Drittel mit reinen Glassplittern oder ausgeglühtem, feinem Quarzsand angefüllt, bei 100° getrocknet und sorgfältig im zugekorkten Glasrohr gewogen; hierauf lässt man genau 2 ccm Harn (das Gewicht desselben ergiebt sich durch Wägung oder durch Multiplikation des Volumens mit dem specifischen Gewicht) auf die Glassplitter fliessen und schiebt das Schiffchen in ein hinreichend weites Glasrohr, welches in die Blechhülse des Wasserbades einpasst. Das Glasrohr wird an dem einen Ende mit einem grossen Chlorcalciumrohr verbunden und reicht mit dem anderen ausgezogenen und rechtwinklig umgebogenen Ende fast bis auf den Boden eines Glaskölbchens, in welchem titrierte Schwefelsäure sich befindet.

¹⁾ Sehr brauchbare Urometer und zu billigen Preisen sind vom Mechaniker Niemann in Alfeld bei Hannover zu beziehen.

Durch eine zweite Durchbohrung des Pfropfens ist das Kölbehen mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt, um fortwährend einen Luftstrom durch den Apparat ziehen zu können. Anstatt dieses Kölbehens kann man auch einen gewöhnlichen Säureapparat oder eine U-förmige Kugelröhre benutzen.

In den agrikulturchemischen Laboratorien benutzt man gewöhnlich den zuerst von Henneberg und Stohmann¹) empfohlenen Apparat zum Trocknen im Wasserstoffstrome; derselbe ist mit 6 (bezw. 12) Liebig'schen Trockenröhren versehen und später von H. Weiske²) etwas modifiziert, sowie mit dem gewöhnlichen Dampftrockenschrank in zweckmässige Verbindung gesetzt worden.

Es kann hierzn auch zweckmässig der vom Verfasser beschriebene Trockenapparat für Vakuum oder mit Durchleitung von sauerstofffreier Luft verwendet werden, wie er in dessen "Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel", 3. Auflage, S. 2, beschrieben ist.

Das Eintrocknen des Harnes wird in etwa 3 Stunden vollendet sein; man ermittelt den Rückstand durch Wägen, spült das im Abdampfrohr vielleicht sublimierte kohlensaure Ammon in das Kölbchen, entfernt die Kohlensaure durch Aufkochen der Flüssigkeit und titriert mit Natronlauge die im Kölbchen vorhandene nicht gesättigte Säure. Bei menschlichem, durch seinen Gehalt an saurem phosphorsaurem Natrium sauer reagierenden Harn kann man annehmen, dass das so gefundene Ammoniak von zersetztem Harnstoff herrührt; es wird daher durch Multiplikation mit der Zahl 1,7644 auf Harnstoff berechnet und der Trockensubstanz zugezählt. Bei dem Harn grasfressender Tiere ist jedoch aus der Differenz des beim Abdampfen sich entwickelnden und des direkt im Harn bestimmten Ammoniaks (s. unten) die Menge des im ersteren Falle etwa sich zersetzenden Harnstoffes zu ermitteln. Übrigens sind diese Ammoniakmengen meistens nur unbedeutend und können häufig ganz unberücksichtigt bleiben.

3. Die Menge der feuerbeständigen Salze oder den Aschengehalt des Harnes findet man, wenn man 50 ccm des letzteren in der Platinschale eindampft, den Rückstand vorsichtig verkohlt, die kohlige Masse mit Wasser auszieht, trocknet und dann vollständig verbrennt, was leicht stattfindet, wenigstens wenn man es mit dem Harn grasfressender Tiere zu thun hat; der wässerige Auszug wird mit der Asche der Kohle vereinigt, zur Trockne verdampft, der Rückstand in der Schale mit aufgelegtem Deckel schwach geglüht und gewogen.

In der so erhaltenen Asche wird die Kohlensäure bestimmt. Soll eine vollständige Aschenanalyse ausgeführt werden, so nimmt man eine entsprechend grössere Menge Harn zum Veraschen. Die Analyse der Harnasche wird ebenso ausgeführt, wie die einer kieselsäurearmen Pflanzenasche; nur ist zu beachten, dass die Asche des frischen Harnes pflanzenfressender Tiere meist arm ist an alkalischen Erden und daher zur Bestimmung dieser Stoffe wo möglich eine grössere Menge Asche in Arbeit genommen werden muss. Von Phosphorsäure findet man im Harne der Wiederkäuer meist nur Spuren, im Harne der Schweine und oft auch der Kälber ist jedoch die Menge der Phosphorsäure eine grössere.

4. Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes werden 5 ccm Harn mit 5 ccm gesättigter (reiner, d. h. NH₃-freier) Oxalsäurelösung (zur Bindung des Ammoniaks) im Gemenge mit etwas ausgeglühtem und gepulvertem Gips in Hofmeister'schen Glasschälchen auf dem Wasserbade eingetrocknet, die trockne Masse samt Schälchen im Mörser zerdrückt, verlustlos in einen Glaskolben gebracht und nach Kjeldahl (vergl. unter "Düngemittel" S. 132) verbrannt. Auch kann man direkt 5—10 ccm Harn in den Verbrennungskolben bringen, 20 ccm der Schwefelsäure zusetzen, dann zuerst

¹) Henneberg und Stohmann, Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer, 2. Heft, S. 27 ff. 1863.

²⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 17, S. 31.

vorsichtig über kleiner Flamme das Wasser entfernen, wenn dieses entfernt ist, stärker erwärmen und die Verbrennung wie üblich nach Kjeldahl zu Ende führen.

5. Das im Harn vorhandene fertig gebildete Ammoniak lässt sich in der Weise ermitteln, dass man 20 ccm Harn, welcher durch Filtration von etwa vorhandenem Schleim oder Sedimenten befreit worden ist, in einem grossen Uhrglase mit Kalkmich (10 ccm) vermischt und das in einem Zeitraum von 48 Stunden sich entwickelnde Ammoniak von titrierter Schwefelsäure absorbieren lässt, nachdem man das Ganze mit einer am Rande gut abgeschliffenen und mit Talg bestrichenen Glasglocke luftdicht verschlossen hat.

Sollte während der betreffenden Zeit eine Zersetzung von Harnstoff zu befürchten sein, so ist dieses zu kontrollieren, indem man in ähnlicher Weise das Verhalten des Harns ohne Zusatz von Kalkmilch beobachtet. Die Menge des fertig gebildeten Ammoniaks beträgt im frischen Rinderharne nach Boussingault 0,006—0,010 %, nach Rautenberg 0—0,009 % und verdient daher bei Untersuchungen über den Stickstoff-Kreislauf im Körper des Rindes kaum eine besondere Berücksichtigung. Im menschlichen Harn ist die Menge des Ammoniaks eine größere und zu 0,078—0,143 % gefunden worden.

Genauere Resultate dürfte man erhalten durch Destillation des verdünnten Harns mit frisch gebrannter Magnesia und Auffangen des destillierenden Ammoniaks in titrierter

Schwefelsäure (vergl. über Ammoniak-Bestimmung in "Düngemitteln" S. 136).

6. Bestimmung des Harnstoffs. Das frühere v. Liebig'sche Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs durch Titration mit salpetersaurem Quecksilber wird wegen seiner Umständlichkeit und der vielen Fehlerquellen kaum mehr angewendet, da der Harnstoff aus dem jetzt nach Kjeldahl leicht zu bestimmenden Gesamt-Stickstoff nach Abzug des Ammoniak- + Harnsäure- (bezw. Hippursäure-) Stickstoffs fast ebenso zuverlässig ermessen werden kann.

Ich beschränke mich daher darauf, nur die zugehörige Litteratur anzuführen. 1)

7. Zur Bestimmung der Hippursäure und Harnsäure dampft man 200 ccm Harn im Wasserbade bis auf etwa 50 ccm ein, versetzt mit 20 ccm Salzsäure, erwärmt mässig, lässt in der Kälte 48 Stunden stehen (am besten im Keller bei möglichst niedriger Temperatur), sammelt die ausgeschiedene rohe Hippursäure auf einem gewogenen möglichst kleinen Filter und wäscht mit kleinen Mengen möglichst kalten Wassers aus, bis die Flüssigkeit farblos abläuft und mit Silberlösung nur noch schwache Trübung giebt; hierauf wird bei 100° getrocknet und gewogen. Für je 6 ccm der vom Filter ablaufenden Flüssigkeit addiert man, dem Löslichkeitsverhältnis der Hippursäure in kaltem Wasser entsprechend (1/600) = 10 mg zu dem direkt gefundenen Gewichte der Hippursäure hinzu. Die gewogene Hippursäure ist durch Verbrennen auf etwaigen Salzgehalt zu prüfen.

Diabetischen Harn lässt man vorher mit Hese vergären, stark eiweisshaltigen Harn befreit man vorher durch Koagulation mit einigen Tropsen Salpeter-

säure vom Eiweiss.

In derselben Weise, wie die Hippursäure, wird auch die etwa vorhandene Harnsäure mittelst Salzsäure ausgeschieden, wobei man gewöhnlich für 100 ccm der vorhandenen und verbrauchten Flüssigkeit noch 0,0048 g Harnsäure hinzurechnet. Um die hierbei in Lösung bleibende Harnsäure ebenfalls abzuscheiden, hat E. Salkowsky²) eine Methode vorgeschlagen, die jedoch mit obigem Lösungskoefficienten nach Schwanert übereinstimmende Resultate giebt. In dem Harn der Pflanzenfresser sind meist nur Spuren von Harnsäure

Henneberg und Rautenberg, Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 133, S. 55.
 Pfeiffer, Zeitschr. f. Biologie 1884, S. 550 und 558.

Pflüger, Archiv f. die gesamte Physiologie 1887, Bd. 40, S. 553-586.

³) Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 10, S. 243 und Bd. 11, S. 234. Vergl. auch Schwanert ebendaselbst Bd. 11, S. 356.

vorhanden, die nicht berücksichtigt werden; in dem Harn der fleischfressenden und von gemischter Nahrung lebenden Tiere ist dagegen die Menge der Harnsäure gewöhnlich eine grössere als die der Hippursäure. Um beide Säuren voneinander zu trennen, behandelt man das Gemenge wiederholt mit 83 grädigem Weingeist, welcher die Hippursäure leicht auflöst, während die Harnsäure darin fast unlöslich ist.

Bei der Harnsäurebestimmung muss ebenfalls etwaiges Eiweiss durch Koagulation entfernt werden; zuckerhaltiger Harn wird zuerst mit Bleizuckerlösung gefällt, filtriert, das Filtrat mit essigsaurem Quecksilberoxyd gefällt, der abfiltrierte Niederschlag durch Schwefelwassertoff zersetzt, filtriert und das Filtrat alsdann mit Salzsäure versetzt.

- 8. Prüfung auf Eiweiss.
- a) In ein kleines, enges Reagenzgläschen lässt man einen Tropfen roter rauchender Salpetersäure einfliessen und fügt dazu ca. 2 ccm reiner konzentrierter Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,2). Auf dieses Säuregemisch schichtet man den durch Filtration zu klärenden Harn durch vorsichtiges Ausfliessenlassen aus einem zweiten Reagenzgläschen oder aus einer Pipette.

Ist Eiweiss vorhanden, so bildet sich an der Grenzschicht beider Flüssigkeiten eine nach oben und unten scharf begrenzte ringförmige Trübung. Täuschungen können in sehr konzentrierten Harnen durch Ausscheidung von Harnsäure, Hippursäure und Harnstoff entstehen. In diesen Fällen ist aber der Ring nur nach unten scharf abgegrenzt, nach oben aber verschwommen breiter.

- b) Nachweis durch Kochhitze.
- a) Saurer Harn bedarf keines Zusatzes.
- β) Alkalischem Harn wird so viel Essigsäure zugesetzt, bis er bleibend sauer reagiert.

Der ursprünglich saure oder der mit Essigsäure angesäuerte Harn wird im Reagenzgläschen zum Sieden erhitzt und nach dem Kochen jedesmal, gleichgültig ob beim Kochen ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, mit etwas konzentrierter Salpetersäure versetzt bis zur stark sauren Reaktion.

Entsteht im gekochten Harn ein flockiger, auch nach Zusatz von Salpetersäure bleibender Niederschlag, so ist die Gegenwart von Eiweiss erwiesen.

c) Man säuert den Harn reichlich mit Essigsäure an und setzt 2—3 Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzu; bei Gegenwart von Eiweiss entsteht ein dichter weisser Niederschlag.

Soll das Eiweiss quantitativ bestimmt werden, so wird dasselbe nach (b) gefällt, durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, mit diesem getrocknet und gewogen; oder der Niederschlag wird samt dem Filter nach Kjeldahl verbrannt, der gefundene N nach Abzug des N vom Filter durch Multiplikation mit 6,25 auf Eiweiss berechnet.

9. Wenn ferner im Harn Zucker enthalten ist, und dieser bestimmt werden soll, so muss der Harn vor allem eiweissfrei sein; enthält er Eiweiss, so wird dies zuerst nach 8. abgeschieden. Sodann verfährt man unter Anwendung der Fehling'schen Kupferlösung ganz in derselben Weise, wie im Kapitel "Futtermittel" "Zuckerbestimmung" angegeben ist. Der zu untersuchende Harn ist hierbei so zu verdünnen, dass er höchstens $^{1}/_{2}$ — $1^{0}/_{0}$ Zucker enthält; auch empfiehlt sich, stark gefärbten Harn vorher durch Tierkohle etc., zu entfärben, oder man entfärbt den Harn mit Tierkohle bezw. Bleiessig und polarisiert das wasserhelle Filtrat. Die Halbschattenapparate mit Kreisgradteilung zeigen im 200 mm-Rohr pro 1 Grad Drehung — $0.94^{0}/_{0}$ Traubenzucker an.

Bei qualitativer Prüfung auf geringe Mengen von Zucker ist der Harn mit Bleiessig zu entfärben oder wiederholt (4-5 mal) durch Tierkohle zu filtrieren: das wasserhelle Filtrat giebt dann eine ungleich bessere Zuckerreaktion mit der

Fehling'schen Lösung als der ursprüngliche Harn. Noch weit schärfer ist die Reaktion nach Seegen, 1) wenn nach vollendeter Filtration die auf dem Filter befindliche Kohle mit wenig Wasser gewaschen und dieses Waschwasser (bei ursprünglich sehr gefärbten Harnen das zweite und dritte Waschwasser) zur Probe benutzt wird. Man kann den Harn auch nach van Ketel durch 4 cem Phenoliquefact. und 15 cem Bleiacetatlösung auf 50 cem Harn klären. Oder man kann auch nach Böttger verfahren: Zur eiweissfreien Harnprobe setzt man einen reichlichen Überschuss einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Natrium, hierauf eine kleine Menge basisch salpetersauren Wismutoxyds und kocht. Enthält der Harn Zucker, so wird das weisse Wismutsalz unter Schwarzfärbung reduziert.

- 10. Freie und gebundene Kohlensäure: 2 Portionen frisch aufgefangenen Harns, jede von etwa 100 ccm, werden, die eine mit einer reinen, die zweite mit einer ammoniakhaltigen Lösung von Chlorbaryum versetzt, die Flüssigkeiten auf dem Dampfapparate bis nahe zum Kochen erhitzt, die Niederschläge auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen und der Gehalt an Kohlensäure ermittelt.
- 11. Wenn auch Kohlenstoff und Wasserstoff in der organischen Substanz des Harnes bestimmt werden sollen, so geschieht dieses mittelst der Elementaranalyse, indem man 10 ccm Harn im Gemenge mit feinem Quarzsand, welcher vorher mit Säuren ausgekocht, gewaschen und geglüht worden ist, oder im Gemenge mit präcipitiertem und geglühtem schwefelsaurem Baryum verdampft, den Rückstand vollständig austrocknet und mit chromsaurem Blei, gegen Ende der Operation im Sauerstoffstrome, verbrennt.
- 12. Bestimmung des Chlors. Man bringt 5-10 ccm Harn in eine kleine Platinschale, setzt 1 g reines kohlensaures Natrium (um etwaiges Chlorammonium in Chlornatrium und kohlensaures Ammon überzuführen und einen Verlust von Chlor zu verhüten), dann 1-2 g chlorfreien Salpeter hinzu, dampft im Wasserbade zur Trockne ab und erhitzt zuerst gelinde, später stärker bis zum Schmelzen, wodurch leicht eine weisse, kohlefreie Salzmasse erhalten wird. Letztere löst man in wenig Wasser, bringt die Lösung in ein Becherglas, giebt zu der alkalisch reagierenden Flüssigkeit so lange tropfenweise sehr verdünnte reine Salpetersäure hinzu, bis schwach saure Reaktion eingetreten ist, die man alsdann durch eine Messerspitze voll gefällten kohlensauren Calciums wieder beseitigt. Das überschüssige kohlensaure Calcium filtriert man vor der Titration nicht ab, da es die Schärfe der Endreaktion durchaus nicht beeinträchtigt. Zu der Mischung setzt man ferner 2-3 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von chromsaurem Kalium und titriert dann mit Silberlösung, bis eine deutlich rötliche Nuance auch nach dem Umrühren bestehen bleibt. Die Silberlösung soll im Liter 18,469 g Silber enthalten, so dass ein Kubikcentimeter derselben 10 mg Chlornatrium oder 6,068 mg Chlor entspricht; sie darf keine Spur von freier Salpetersäure enthalten, muss also völlig neutral sein.

Man kann aber auch ehenso schnell das Chlor in der salpetersauren Lösung gewichtsanalytisch bestimmen.

13. Die etwa vorhandene Phosphorsäure kann man mittelst einer titrierten Uranlösung in derselben Weise bestimmen, wie bei der Untersuchung der künstlichen Düngemittel (S. 142) beschrieben ist. Die zur Prüfung des Harns auf Phosphorsäure nötigen Lösungen von essigsaurem Uran und essigsaurem Natrium sind von gleichem Gehalt, wie dort angegeben ist; nur die zum Austitrieren der Uranlösung zu benutzende Phosphorsäurelösung nimmt man hier zweckmässig in einem noch

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 11, 355.

verdünnteren Zustande, nämlich so, dass sie in 50 ccm genau 0,1 g Phosphorsäure (P_2O_5) enthält. Man bringt 50 ccm des, wenn nötig, zuvor filtrierten Harnes in ein Becherglas, setzt 5 ccm der essigsauren Ammonlösung hinzu, erwärmt und titriert mit der Uranlösung. Noch schärfer ist die Bestimmung, wenn man zunächst 50 ccm Harn unter Zusatz von 20 ccm Ammoniakflüssigkeit mit Magnesiamixtur fällt und zur vollständigen Ausscheidung des Niederschlages mehrere Stunden stehen lässt. Hierauf sammelt man das phosphorsaure Ammon-Magnesium auf einem kleinen Filter, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus und spritzt den Niederschlag darauf, nachdem man das Filter durchgestossen hat, in ein Becherglas. Nach dem Erhitzen im Wasserbade setzt man tropfenweise Essigsäure bis zur vollständigen Lösung zu, verdünnt mit Wasser bis zu 50 ccm, giebt 5 ccm der essigsauren Ammonlösung hinzu und titriert mit der Uranlösung. Es ist wichtig, dass bei allen Versuchen eine stets gleiche Menge von essigsaurem Ammon in der betreffenden Flüssigkeit zugegen ist.

Sicherer ist es jedoch, die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (siehe unter "Düngemittel" S. 143) zu bestimmen.

Um die an Erden gebundene Phosphorsäure allein zu bestimmen, versetzt man je nach der Konzentration 100 oder 200 ccm des filtrierten Harns mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und lässt 12 Stunden stehen. Der Niederschlag wird wie oben gesammelt, unter Erwärmen in möglichst wenig Essigsäure gelöst, bis auf 50 ccm verdünnt und nach Zusatz von 5 ccm der essigsauren Ammonlösung mit Uran titriert. Will man Kalk und Magnesia bestimmen, so löst man das Gemenge der Phosphate vor dem Glühen in möglichst wenig verdünnter Essigsäure auf, fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon und nach dem Abfiltrieren des Niederschlages das phosphorsaure Magnesium durch Übersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak.

- 14. Schwefelsäure: 50 oder 100 ccm des filtrierten Harnes werden mit Salzsäure stark angesäuert, bis zum Sieden erhitzt und mit Chlorbaryumlösung gefällt. Man lässt die Flüssigkeit noch einige Stunden in der Wärme stehen und filtriert die klare Flüssigkeit ab. Den Niederschlag rührt man noch wiederholt in heissem, etwas salzsäurehaltigem Wasser auf, lässt stets wieder absetzen, filtriert die klare Flüssigkeit und bringt den Niederschlag erst auf das Filter, wenn im Filtrat mit Schwefelsäure kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen von dem Filter getrennt und geglüht (das Filter für sich verbrannt), nach dem Glühen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (um durch organische Substanz etwa zu Schwefelbaryum reduziertes schwefelsaures Baryum wieder in letzteres überzuführen), befeuchtet und nochmals geglüht, bis die überschüssige Schwefelsäure verdampft ist, hierauf nach dem Erkalten des Tiegels gewogen.
- 15. Um den Schwefel, der vielleicht als solcher und nicht bloss als Schwefelsäure im Harne enthalten ist, zu bestimmen, werden 50 ccm Harn in einem geräumigen Silbertiegel mit einigen Stücken von reinem Ätzkali und etwas Salpeter versetzt, vorsichtig abgedampft, der Rückstand stark geglüht und darin die Gesamtmenge der Schwefelsäure ermittelt.

II. Der Kot.

a) Allgemeine Untersuchung. Der Darmkot, zunächst der Pflanzenfresser, wird auf seine Bestandteile fast genau in derselben Weise untersucht und für die Untersuchung vorbereitet, wie die Grün- und Rauhfutterstoffe; ich verweise daher auf diesen Abschnitt, in welchem die betreffenden Untersuchungsmethoden ausführlich beschrieben sind. Nur hinsichtlich der Rohfaserbestimmung im Darm-

kot sei bemerkt, dass es wegen der reichlichen Beimengung von harzigen Gallenstoffen oft nötig ist, die Substanz zuerst mit Weingeist auszukochen, bevor man dieselbe der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Kalilauge unterwirft. Auch ist zu beachten, dass mikroskopische Untersuchungen von grossem Werte sind für die Beurteilung der mit dem Kot im unverdauten, jedoch oft mehr oder weniger veränderten Zustande aus dem Körper entfernten Futterbestandteile. Zwecke kann man eine Probe des zu untersuchenden Kotes in einem Beutel von feiner Leinwand unter kaltem Wasser längere Zeit kneten und drücken, bis das Wasser nicht mehr getrübt wird und aus dem Rückstand keine weiteren löslichen Stoffe in die Flüssigkeit übergehen. Der Bodensatz, welcher in der Flüssigkeit bei längerem Stehen derselben sich bildet, wird unter dem Mikroskop mit Hilfe von Jodtinktur auf etwa vorhandene Stärkemehlkügelchen und ausserdem auf unlösliche und schwerlösliche Salze und sandige Beimengungen etc. untersucht; die filtrierte klare Flüssigkeit prüft man, ob sie vielleicht Zucker, gummiartige Substanzen, Milchsäure etc. enthält. Ebenso wird der ausgewaschene Rückstand im Leinwandbeutel, entweder sofort oder nachdem die harzigen Stoffe durch Behandlung mit Alkohol entfernt worden sind, unter dem Mikroskop untersucht, um Aufschlüsse über den Verlauf des Verdauungsprozesses im lebenden Tierkörper zu erhalten.

b) Bestimmung der Stoffwechselprodukte im Kot. Dem Kot sind stets mehr oder weniger Stoffwechselprodukte, besonders solche von Gallenbestandteilen herrührend beigemengt. Diese verursachen daher bei der Berechnung der Verdauungs-Koefficienten einen Fehler, indem letztere in Wirklichkeit höher sind, als sie sich aus Futter- minus Kotbestandteilen berechnen. Dieses trifft besonders für die stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukte zu, während die stickstofffreien dagegen zurücktreten und (bei etwa 1—3% der Kottrockensubstanz) vernachlässigt werden können.

Die N-haltigen Gallenbestandteile sind löslich in Äther (Dyslysin), Alkohol (alle Bestandteile bis auf Dyslysin und Taurin) und in Wasser (in letzterem das Taurin). Man unterwirft daher nach den früheren Weender Versuchen den Kot (lufttrocken) einer aufeinanderfolgenden Ausziehung mit Äther, Alkohol und Wasser, bestimmt in den Auszügen den Stickstoff und zieht diese Menge (die Summe) vom gesamten Kotstickstoff ab, um als Rest die wirklich unverdaute Stickstoff-Substanz (das sog. Nucleïn) zu erhalten. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Ätherextrakt und zum Teil auch Alkoholextrakt noch N-haltiges Chlorophyll einschliesst, das Wasser aber ausser Taurin auch noch sonstige N.-Verbindungen löst.

E. Schulze und M. Märcker¹) haben daher seiner Zeit den Taurin-Gehalt in der Weise ermittelt, dass sie den Schwefelgehalt des wässerigen Auszuges bestimmten und daraus den Taurin-Gehalt berechneten — Taurin enthält $25,60\,^{\circ}/_{0}$ Schwefel und $11,2\,^{\circ}/_{0}$ Stickstoff.

Th. Pfeiffer²) hat folgende Methode, welche sich auf das Verfahren Stutzers zur Bestimmung der Verdaulichkeit mit künstlichem Magensaft stützt, zur Bestimmung der Stoffwechselprodukte im Kot angegeben:

Vom frischen, also nicht getrockneten Kot werden gute Durchschnittsproben abgewogen, welche annähernd 1,5—2,0 g Kottrockensubstanz entsprechen, dieselben werden mit 200 ccm Stutzer'scher Pepsinlösung aus der Schleimhaut von frischen Schweinemägen (vgl. Lösungen No. 17 am Schluss) versetzt und bei

¹⁾ Journ. f. Landwirtschaft 1871, S. 49.

²) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1886, Bd. 10, S. 561 und Journ. f. Landwirtschaft 1886, Bd. 34, S. 425.

Bruttemperatur 24 Stunden unter allmählichem Zusatz von verdünnter Salzsäure. bis die Gesamtflüssigkeit $1^{\circ}/_{0}$ HCl enthält, digeriert, dann filtriert, mit Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Der Filterrückstand wird inkl. Filter — dessen Stickstoff ist in Abzug zu bringen, vgl. unter "Futtermittel" Bestimmung der verdaulichen Nh-Substanz — zur N-Bestimmung verwendet. Indem man die auf diese Weise gelöste N-Menge vom Gesamt-Stickstoff des Kotes abzieht, erhält man den auf die Futterresiduen entfallenden unverdauten Stickstoff, bezw. durch Multiplikation mit 6,25 die unverdaute Nh-Substanz, und indem man diese Menge von der im Futter verabreichten Menge Nh-Substanz (N \times 6,25) abzieht, erfährt man die wirklich verdaute Menge Nh-Substanz.

Selbstverständlich sind die auf diese Weise berechneten Verdauungs-Koefficienten — Futter-N dividiert in verdauten N — mehr oder weniger wesentlich höher, als wenn die Nh-Stoffwechselprodukte nicht berücksichtigt werden, und müssen die bis jetzt berechneten Verdauungs-Koefficienten für Nh-Substanz, bei welchen die Stoffwechselprodukte ausser acht gelassen wurden, als mehr oder weniger zu niedrig bezeichnet werden.

Indes müssen die im Kot ausgeschiedenen Nh-Stoffwechselprodukte auf irgend eine Weise durch die Nh-Bestandteile des Futters wieder ersetzt werden, und wenn das bisherige Verfahren, aus Futter-N minus Kot-N den Verdauungskoefficienten zu berechnen, nicht richtig ist, insofern in Wirklichkeit von dem Futter-N mehr verdaut worden ist, so erfahren wir doch aus der einfachen Differenz Futter-N minus Kot-N die in dem Organismus wirklich verbliebene und nutzbar gemachte Nh-Substanz und mit dieser muss der praktische Landwirt einerseits für die Produktion von Körpersubstanz, andererseits für die N-Gewinnung im Dünger rechnen.

Der Stallmist.

Bei der Untersuchung des Stallmistes 1) wird der in Wasser lösliche und unlösliche Teil jeder für sich der Analyse unterworfen, weil man bei der Probenahme beide Teile voneinander getrennt erhält, und weil es für die Beurteilung des Stallmistes von Wert ist, die Mengen der beiderlei Stoffe genau kennen zu lernen. Um eine Durchschnittsprobe des Stallmistes sich zu verschaffen, verfährt man am besten nach der folgenden Methode, welche auch der von G. Kühn²) angewendeten entspricht.

1. Probenahme. Ein grösserer Düngerhaufen, aus welchem eine Mittelprobe genommen werden soll, wird zunächst zur Hälfte und bis zur ganzen Tiese abgestochen und sodann ein etwa ¹/₈ m breiter Streisen von der senkrechten Wand von oben nach unten und der ganzen Länge oder Breite nach möglichst scharf abgenommen. Die so gewonnene Masse bringt man unter Zerteilung der vorhandenen Klumpen und möglichst gleichförmiger Mischung in einen kleineren flachen, regelmässig viereckigen und etwa ²/₈ m mächtigen Hausen, lässt das Ganze zusammenstampsen und schlägt mit Hilse eines scharsen Beiles über Kreuz oder nach der Diagonale ¹/₃ m breite Streisen heraus. Auf solche Weise erhält man eine ziemlich sichere Mittelprobe im Gewicht von 100—150 kg.

¹) Als Beispiel einer ausführlichen Untersuchung von Stallmist sei verwiesen auf E. Wolffs Abhandlung: "Beobachtung über das chemische Verhalten des Stallmistes bei längerer Aufbewahrung" in Landw. Versuchs-Stationen Bd. 1, S. 123—146.

²⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 12, S. 123 ff.

Wenn bei Fütterungsversuchen mit einer geringeren Anzahl von Tieren der produzierte Mist unter den letzteren liegen bleibt, also zu einer mehr oder weniger mächtigen Schicht sich ansammelt, so muss man einige Tage vor der Beendigung des Versuches das Einstreuen unterlassen, dagegen die ausgeschiedenen Exkremente gleichmässig über den ganzen Stand verteilen. Man erreicht dadurch, dass auch die obere Schicht des Mistes gut zertreten wird und ihren strohigen Charakter verliert. Behufs der Probenahme wird sodann durch Einhacken mit dem Beile ein dem ganzen Stand diagonal durchsetzender Streifen (15—32 cm breit) bis auf den Boden von dem übrigen Miste losgetrennt.

Fr. Holdefleiss1) yerfährt bei der Probenahme in folgender Weise:

Der aus dem Stalle herausgeschaffte Mist wird sofort auf Wagen geladen, deren Taragewicht bestimmt war, um mit demselben auf einer grossen Brückenwage gewogen zu werden. Beim Aufladen mit Gabeln werden während des ganzen Verlaufs desselben gleichmässig nach und nach einzelne Gabeln voll des Düngers in eine gut schliessende Kiste, welche vorher tariert und aus festen, glatt gehobelten Brettern hergestellt ist, gegeben. Sobald die Wagen mit dem für einen Haufen bestimmten Mist beladen sind, werden dieselben gewogen und zu gleicher Zeit auch die Durchschnittsprobe mit der Kiste, so dass die entnommene Durchschnittsprobe im Moment der Gewichtsbestimmung denselben Feuchtigkeitszustand besitzt, wie der in den betreffenden Haufen kommende Dünger.

Die betreffenden Durchschnittsproben wogen in den Holdefleiss schen Versuchen am Ort der Entnahme in der Regel ca. 40 kg. Unmittelbar vor der Inangriffnahme der Untersuchung wurde die Probe von neuem genau gewogen und der etwaige Feuchtigkeitsverlust zwischen beiden Wägungen bei Berechnung der Resultate selbstverständlich be-

rücksichtigt.

Nach dem erneuten Wägen der betreffenden Probe wird dieselbe auf glatter reiner Unterlage ausgeschüttet und möglichst schnell zerteilt. Dann wird von dieser ganzen grossen Probe eine kleinere Durchschnittsprobe von 3000—5000 g Gewicht entnommen und der Rest genau gesammelt und gewogen, um etwaige neue Wasserverdunstungen berücksichtigen zu können. Die neuere kleinere Probe wird genau gewogen, mit einer bestimmten geringen Menge verdünnter Schwefelsäure fein besprengt, um den Verlusten von Ammoniak während des Trocknens vorzubeugen, und endlich im Trockenschrank bei 50—60° so lange getrocknet, bis sie sich pulvern lässt; sie besitzt dann noch 8—10°/0 Feuchtigkeit. Die getrocknete Probe wird, nachdem sie wieder einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hat, ihrer ganzen Masse nach vollständig gemahlen. Einzelmengen dieses innig gemengten Pulvers dienen zu den chemisch-analytischen Bestimmungen.

2. Verarbeitung der Probe nach G. Kühn. Die grosse Mittelprobe wird gewogen, mit etwa dem dreifachen Gewicht Wasser übergossen, alles durcheinandergerührt und über Nacht stehen gelassen. Man giesst die Flüssigkeit durch ein genügend grosses Koliertuch, übergiesst nochmals den Rückstand mit einer gleichen Menge Wasser, rührt um und lässt eine Zeit lang stehen. Nachdem man wieder koliert hat, lässt man den Rückstand auf dem Koliertuche gut abtropfen, sodann an der Luft trocknen. Die beiden Flüssigkeiten werden tüchtig gemischt, zum Absetzen stehen gelassen, die klare Flüssigkeit abgehebert und der Rest derselben von dem Bodensatz durch Filtration abgetrennt. Die so erhaltene klare und gut gemischte gesamte Flüssigkeit wird gewogen.

Der auf dem Filter verbliebene und getrocknete Rückstand wird zu den lufttrockenen festen Bestandteilen der Mistprobe gegeben und ebenfalls diese ganze Menge gewogen.

Die ursprüngliche gewogene Mistprobe ist nunmehr in 2 Teile:

A. Spülwasser und

B. abgespülte Spreu etc.

zerlegt.

¹⁾ Fr. Holdefleiss, Untersuchungen über den Stallmist, Breslau 1883, S. 74.

Der Teil B wird nach dem Abtrocknen an der Luft gewogen, durch ein Häckerlings-Sieb geschlagen und so die vorhandenen Strohteile (a) von den bröckligen und halbpulverigen Resten der Kotentleerungen (b) getrennt und letztere durch Zerreiben noch etwas gleichförmiger gepulvert. Das Stroh (a) lässt man auf einer Häckselbank ganz fein schneiden und nimmt davon, sowie von b eine dem Verhälthältnis a: b entsprechende Probe. Auf solche Weise erhält man auch von B eine richtige Durchschnittsprobe. Dieselbe wird bei 60—70° weiter getrocknet, abermals gewogen und sodann in einem geeigneten Mahlapparat aufs feinste zerkleinert.

Unter Umständen kann der Teil B nach dem Abtrocknen an der Luft und nach dem Wägen auch direkt zu Häcksel geschnitten, letzterer gehörig gemischt und hiervon ein Teil zum Vortrocknen bei 60—70° etc. genommen werden. In der gemahlenen lufttrocknen Substanz wird der letzte Rest Wasser durch Trocknen bei 105—110° bestimmt und der Wassergehalt der ursprünglichen Probe berechnet, wie dieses unter "Grün- und Rauhfuttermittel" angegeben ist.

Die nach der angegebenen Methode erhaltenen beiden Teile des Stallmistes, welche also einerseits die im Wasser löslichen (A), andererseits die unlöslichen Stoffe (B) enthalten, werden jeder für sich der chemischen Untersuchung unterworfen.

A. Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit.

Mit der wässerigen Düngerlösung sind, bei vollständiger Analyse derselben, folgende Bestimmungen vorzunehmen:

- 1. Von 300—600 g der Flüssigkeit (50—100 g des feuchten Mistes entsprechend) wird etwa ein Drittel unter den nötigen Vorsichtsmassregeln abdestilliert und das hierbei sich verflüchtigende Ammoniak, welches in einer Vorlage mit titrierter Schwefelsäure sich vermischt, der Menge nach durch Zurücktitrieren bestimmt.
- 2. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit wird sodann mit Wasser und 1—2 g frisch gebrannter Magnesia versetzt, abermals ungefähr ein Drittel abdestilliert, unter Auffangen des Destillates in vorgelegter titrierter Schwefelsäure und durch Zurücktitrieren das ursprünglich fester gebundene Ammoniak ermittelt.
- 3. Um die Salpetersäure im wässerigen Auszuge des Stallmistes zu bestimmen, kocht man 500 ccm desselben anhaltend mit Kalkmilch, filtriert, scheidet aus dem Filtrat den Ätzkalk durch Einleiten von Kohlensäuregas ab, filtriert wieder, dampft bis auf ein kleines Volumen im Wasserbade ein und zersetzt die vorhandene Salpetersäure nach der Schlösing-Wagner'schen Methode mittelst einer salzsauren Lösung von Eisenchlorür (S. 138) oder nach der Reduktionsmethode mit Zink- und Eisenpulver (S. 139) oder nach der Methode von Ulsch (S. 141).
- 4. Zur Bestimmung der Gesamtmenge des Stickstoffes dampft man etwa 200 g nach dem Neutralisieren mit Phenolschwefelsäure unter Zusatz von etwas Gips im Wasserbade in einem Hofmeister'schen Schälchen zur Trockne ein, zerdrückt in einer Porzellanschale das Schälchen mit dem Inhalt vorsichtig, bringt das Ganze verlustlos in einen Kolben, setzt Phenolschwefelsäure wie bei salpetersäurehaltigen Düngemitteln hinzu und verbrennt nach Kjeldahl (vergl. unter Düngemittel S. 132). Man kann auch 200 ccm der Flüssigkeit nach Ansäuren mit Phenolschwefelsäure direkt im Glaskolben erst auf dem Wasserbade oder direkt über ganz kleiner Flamme einengen, bis das überschüssige Wasser verdunstet ist, und zuletzt unter Zusatz von mehr Phenolschwefelsäure nach Kjeldahl verbrennen.

Die Verbrennung des in Hofmeister'schen Glasschälchen eingedampften Rückstandes mit Natronkalk dürfte bei der bequemeren Kjeldahl'schen Methode wohl kaum mehr ausgeführt werden.

- 5. Weitere 200 g benutzt man zur Bestimmung der fertig gebildeten Schwefelsäure. Man übersättigt mit Salzsäure, erwärmt, filtriert, wenn eine Ausscheidung erfolgt, und fällt wie gewöhnlich mit Chlorbaryum in der Kochhitze. Der abfiltrierte, gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und geglüht, sodann mit etwas Salpetersäure angefeuchtet und wieder eingetrocknet, hierauf mit verdünnter Salzsäure digeriert, abermals abfiltriert und nach dem Trocknen, Glühen etc. gewogen.
- 6. Der Rest des wässerigen Düngerauszuges (4-5000 ccm) wird in einer Schale auf dem Dampfbade bis zur Trockenheit eingedampft, die Gesamtmenge des Rückstandes gewogen und einzelne Portionen desselben in folgender Weise verwendet:
- a) In 2—3 g des Rückstandes ermittelt man durch Trocknen bei 110° die noch vorhandene Feuchtigkeit und verbrennt hierauf bei möglichst schwacher Hitze die organische Substanz, um den Gehalt an Gesamtasche zu finden. Mit der so gewonnenen Asche wird eine Kohlensäure-Bestimmung (S. 17) vorgenommen; die Differenz ergiebt die Menge der Reinasche. Wenn zur Zersetzung der "Rohasche" für die Kohlensäure-Bestimmung reine Salpetersäure benutzt worden ist, so kann die abfiltrierte Flüssigkeit auch zur Bestimmung des Chlors dienen, dessen Menge jedoch auf andere Weise (vergl. c.) kontrolliert werden muss.
- b) Weitere 2-3 g der nicht veraschten Substanz werden zur Bestimmung der fertig gebildeten Kohlensäure verwendet.
- c) Die Gesamtmenge des Schwefels neben der fertig gebildeten Schwefelsäure, der ganze Gehalt an Chlor, sowie die Phosphorsäure werden am besten in der Weise ermittelt, dass 2—3 g des trocknen Rückstandes nach dem Pulvern portionsweise mit einem Silberspatel in eine in einem Silbertiegel befindliche Schmelze von 6—8 Gewichtsteilen Ätzkali und ½ Gewichtsteil Salpeter, unter fortwährendem Umrühren eingetragen und die ganze Masse zuletzt durch stärkeres Erhitzen weissgebrannt wird, was ohne Schwierigkeit zu bewirken ist. Die erkaltete Masse wird mit Wasser eingeweicht und mit reiner Salpetersäure übersättigt. Wenn alles gelöst ist, bringt man auf ein bestimmtes Volumen und entnimmt nun 3 aliquote Teile.
- α) In dem einen Teil bestimmt man Chlor, indem man, wenn nötig, zuerst filtriert und in der heissen Flüssigkeit mit Silbernitrat fällt, so lange im Kochen erhält, bis sich der Niederschlag gut zusammengeballt hat, dann rasch filtriert, mit heissem, destilliertem Wasser auswäscht und nach dem Trocknen das Chlorsilber im Porzellantigel glüht und wägt.
- β) Den zweiten Teil bringt man in einer Porzellanschale zur Trockne, dampft einmal mit Salzsäure zur Trockne ab, erhitzt eine halbe Stunde im Luftbade und scheidet auf diese Weise die Kieselsäure ab. Alsdann wird mit heisser, verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert, ausgewaschen und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Von der so gefundenen Schwefelsäure ist die fertig gebildete (vergl. 5.) abzuziehen und der Rest auf Schwefel in organischer Verbindung zu berechnen.

γ) Im dritten Teil scheidet man ebenfalls durch Eindampfen zur Trockne die Kieselsäure ab, nimmt dann jedoch mit Salpetersäure auf und bestimmt, nachdem man filtriert und ausgewaschen hat, im Filtrat die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (vergl. unter "Düngemittel" S. 143).

d) Der Rest des trocknen Düngerauszuges wird unter den nötigen Vorsichtsmassregeln (s. Darstellung der Pflanzenasche) verbrannt und von der Asche etwa 3 g zur Bestimmung von Kieselsäure, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali und Natron benutzt, wobei man ganz nach denselben Methoden verfährt, wie dieselben für die Untersuchung einer an Kieselsäure armen Pflanzenasche weiter unten angegeben sind.

B. Untersuchung des festen Anteiles.

Der in Wasser unlösliche Teil des Stallmistes ist, nach dem Trocknen und gleichförmigen Zerkleinern der Masse, in ähnlicher Weise der chemischen Analyse zu unterwerfen, wie der lösliche Teil.

- 1. Wasser. In 10 g der Substanz wird durch Trocknen bei 100—110 die noch vorhandene Feuchtigkeit und daraus, wie bereits bemerkt, der Feuchtigkeitsgehalt der zuerst nach dem Auswaschen an der Luft getrockneten Masse in der bei "Grünfutter" unter Abschnitt "Futtermittel" angegebenen Weise berechnet.
- 2. Asche. Die oben zur Feuchtigkeitsbestimmung benutzten 10 g Substanz können durch vorsichtiges Verbrennen zur Gesamtasche-Bestimmung dienen.

Die so erhaltene Asche dient auch zur Ermittelung des etwaigen Kohlensäuregehalts, sowie des Chlors, wenn letzteres vielleicht in geringer Menge zugegen ist. Ausserdem kann man die sandigen Beimengungen bestimmen, indem man den in Salpetersänre unlöslichen Teil der Asche mit kohlensaurem Natrium und etwas Ätznatronlauge auskocht, damit fast bis zur Trockne eindampft, hierauf den Rückstand mehrmals mit heissem Wasser auswäscht und nach dem Glühen wägt. Die Behandlung des in Säuren unlöslichen Rückstandes in gewöhnlicher Weise mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Natrium genügt oft nicht, um die Gesamtmenge der Kieselsäure von den sandigen Bestandteilen der Asche zu trennen. Jedoch muss man beachten, dass von der Natronlauge manchmal auch etwas thonige Substanz gelöst wird; es ist daher rätlich, die Lösung nach Abscheidung der Kieselsäure noch auf Thonerde zu prüfen.

- 3. Stickstoff. Zur Bestimmung des hier nur in organischer Verbindung vorhandenen Stickstoffes werden 1—2 g der Substanz nach Kjeldahl verbrannt (vergl. unter "künstliche Düngemittel" S. 133).
- 4. Schwefel. Auch die Menge des organisch gebundenen Schwefels ist in derselben Weise zu ermitteln, wie oben unter A. 6. c) angegeben wurde. Man verwendet hierzu 3—4 g der feingepulverten Substanz. Fertig gebildete Schwefelsäure wird so gut wie gar nicht vorhanden sein und bleibt daher unberücksichtigt.
- 5. Asche-Bestandteile. Eine weitere, ebenfalls genau abgewogene Menge von 50—100 g wird zunächst langsam und bei möglich niedriger Hitze in der Platinschale verkohlt, sodann die kohlige Masse mit einer konzentrierten Lösung von Ätzbaryt durchfeuchtet und nach dem Eintrocknen bei erhöhter Temperatur zu Asche verbrannt. Überhaupt ist bei der Darstellung und chemischen Analyse der Asche ganz ebenso zu verfahren, wie bezüglich der kieselsäurereichen Pflanzenasche vorgeschrieben ist (siehe Artikel "Pflanzenasche").

C. Berechnung der Resultate auf ursprünglichen Stallmist.

Die so für den flüssigen Teil A und den strohigen Teil B gefundenen Resultate müssen noch auf den ursprünglichen Gesamtstallmist umgerechnet werden.

1. Gesamtwassergehalt.

Den gesamten Wassergehalt bezw. Trockensubstanzgehalt des Stallmistes erfährt man, indem man den Trockensubstanzgehalt der wässerigen Düngerflüssigkeit A (nach A. 6. a) unter Hinzurechnung des nach A. 1. bestimmten flüchtigen kohlensauren Ammons zu dem

Trockensubstanzgehalt des gesamten strohigen Anteils B. (a + b), vergl. unter 2. "Verarbeitung der Probe" S. 122) hinzuaddiert und mit der angewendeten Menge des Gesamtstallmistes in diese Summe dividiert.

Beispiel¹). Gewicht der Gesamtprobe Stallmist 110,9 kg. Nach Einweichen in Wasser beträgt das Gewicht 310,5 kg, das der abgespülten und ausgepressten Streu (B.) unmittelbar nach Beendigung des Auspressens 103,0 kg; daher ist das Gewicht der Düngerflüssigkeit A. = 310,5 — 104,0 = 206,5 kg.

Sind in der Düngerflüssigkeit gefunden:

gelöste Stoffe überhaupt 3,90 % $\left\{\begin{array}{l} 1,295\,\%_0 \text{ Mineralstoffe,} \\ 2,605\,\%_0 \text{ organische Stoffe,} \end{array}\right.$

flüchtiges Ammoniak 0,0302,

so beträgt die Trockensubstanz 3,9302 0/0

und die absolute Gesamt-Trockensubstanz in derselben $\frac{3,9302 \times 206,5}{100} = 8,1150$ kg.

Der Rückstand B wiegt nach dem Abtrocknen an der Luft 23,74 kg; durch Absieben desselben gewinnt man

- a) 11,79 kg strohige Teile mit 81,64% Trockensubstanz 9,62 kg Trockensubstanz,
- b) 11,95 kg brocklige Masse mit $80,72^{\circ}/_{0}$, = 9,645 ,

Wir haben daher in 110,9 kg ursprünglichem Stallmist:

		Trockensubstanz		
In der Düngerflüssig	gkeit A		8,1159	kg
Im festen Teil B	a) strohige Teile .b) bröcklige Masse	·	9,6200 9,6450	r n_
	Summ	าล	27,3809	kg

= 24,69 $^{\circ}$ /₀ Trockensubstanz oder 75,31 $^{\circ}$ /₀ Wasser.

2. Andere Bestandteile.

Die anderen Bestandteile berechnen sich in derselben Weise.

Von dem festen Teile B (a und b) des Mistes werden nach dem Zerschneiden des strohigen Anteiles a) kleinere Proben im Verhältnis von 11,79:11,95 abgewogen, gemischt, erst bei 60—70° vorgetrocknet, gemahlen und die gemahlene Masse in vorstehender Weise weiter untersucht. Angenommen, diese Mischung von B hat ergeben:

•	Lufttrocken	Wasserfrei	Also in der Gesamt- Trockensubstanz
Wasser	7,65 %		9,62 + 9,645 = 19,265 kg
Stickstoff	0,243 ,	0,263 %	0,0507 kg
Mineralstoffe .	. 2,23 ,	2,41 ,	0,3653 ,
Phosphorsäure .	0,246 ,.	0,267 ,	0,0504
Kali	0,051 ,.	0,055 "	0,0106

Ferner sollen gefunden sein für die Düngerflüssigkeit A:

	Proz.	Also in 206,5 kg Dünger- flüssigkeit
Lösliche Mineralstoffe	1,295	2,6742 kg
Gesamtstickstoff	0,232	0,4791 ,
Davon als flüchtiges Ammoniak	0,0302	0,0624 ,
" gebundenes "	0,0121	0,0250 _
" als Salpetersäure	0,0089	0,0184 "
Phosphorsäure	0,109	0,2251 ,
Kali	0,312	0,6443

¹⁾ Vergl. G. Kühn, Landw. Versuchs-Stationen Bd. 12, S. 124.

E.	aind	dome	aah	enths	ltan	

	In	. 11	10,9	kg des untersuchten Stallmistes kg	Also im natürlichen Stallmist
Wasser				83,5191 ¹)	75,31
Oder Trockensubstanz				27,3809°)	24,69
Mineralstoffe (A + B)		,		3,0395	2,74
Organische Stoffe (aus der Differenz) ⁸) .				24,3414	21,95
Gesamtstickstoff $(A + B)$				0,5298	0,478
Davon im ganzen löslich (A)				0,4791	0,432
" als flüchtiges Ammoniak (A)				0,0624	0,055
gebundenes Ammoniak (A)				0,0250	0,023
als Salpetersäure (A + B)					0.017
Phosphorsäure $(A + B)$				0,2755	0,248
Kali $(A + B)$					0,591.

Das vorstehende Verfahren zur Untersuchung des Stallmistes, denselben durch Behandeln mit Wasser in 2 Teile (A flüssigen Anteil und B strohige Masse) zu zerlegen, ist sehr umständlich und zeitraubend. Es lässt sich indes, wenn Stroh zu Einstreu gedient hat, nicht umgehen, weil es schwer hält, das Stroh so zu zerkleinern, dass durch Anwendung kleinerer Mengen Mist eine hinreichend gute Durchschnittsprobe erhalten wird. Wenn Torfstreu, Strohabfälle oder zerkleinertes Stroh zur Einstreu verwendet worden ist, oder wenn der Stalldünger einen stark verrotteten Zustand besitzt, dann kann man denselben auch direkt in Untersuchung nehmen, weil sich alsdann durch Ausstechen von grösseren Würfeln aus demselben und durch Zerhacken dieser Einzelproben mit einem Hackemesser oder Beil oder scharfem Spaten in einem entsprechend grossen Bottich der Stalldünger so weit zerkleinern lässt, dass auch kleinere Proben von 200—1000 g einem guten Durchschnitt entsprechen.

a) Bestimmung des Wassers und flüchtigen Stickstoffs. Etwa 500—1000 g des feinst zerhackten Düngers werden in flachen Porzellanschalen bei 50—60° vorgetrocknet, zurückgewogen, gemahlen und wie bei "Grünfuttermittel" (siehe diese) weiter auf Gehalt an Wasser, Asche etc. untersucht.

Eine zweite Menge, etwa 200—300 g des feinst zerhackten Düngers gieht man in eine geräumige Flasche und bestimmt darin, wie bei "Sauerfutter" angegeben ist, den flüchtigen Ammoniak-Stickstoff. Diese Menge wird der gefundenen Trockensubstanz zugezählt.

In derselben Probe kann man nach Zusatz von Wasser und gebrannter Magnesia das gebundene Ammoniak nach S. 123 bestimmen.

b) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs. Von der thunlichst zerkleinerten Masse werden etwa 200 g oder mehr abgewogen und diese nach und nach mit der zu der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl verwendeten Schwefelsäure in einer Porzellanschale mit einem Pistill leicht verrieben. Schale + Pistill sind vorher gewogen. Man trägt unter fortwährendem Rühren den abgewogenen Mist portionsweise ein, indem man jedesmal wartet, bis die eingetragene Portion zu einem flüssigem Brei zergangen ist, was bei der starken Erwärmung leicht von statten geht. Auf 200 g Mist sind etwa 150—200 ccm Schwefelsäure erforderlich. Sind merkliche Mengen Salpetersäure vorhanden, so wendet man zur Hälfte Phenol-

¹⁾ 110.9 - (8.1159 + 9.6200 + 9.6450) = 110.9 - 27.3809 = 83.5191 kg

²⁾ Trockensubstanz von A + B (a und b) = 8,1159 + 9,6200 + 9,6450 = 27,3809 kg.

 $^{^{3}}$) 27,3809 — 3,0395 = 24,3414 kg.

schwefelsäure an (vergl. "Düngemittel" Salpetersäure-Bestimmung S. 134). Nach dem Erkalten der dickflüssigen, breiigen Masse wird zurückgewogen und nun von derselben unter gehörigem Umrühren mit einem Porzellanlöffel 20—40 g, etwa 2—3 g Dünger-Trockensubstanz entsprechend, in den zu den N-Bestimmungen dienenden Kolben abgewogen. Die Wägung kann auf einer Waage ausgeführt werden, die noch 1 cg genau angiebt; eine grössere Genauigkeit ist bei der grossen verwendeten Menge Substanz nicht erforderlich. Man giebt dann noch etwa 10—15 ccm Kjeldahl-Schwefelsäure (bezw. Phenolschwefelsäure) hinzu, erhitzt erst mit kleiner Flamme, bis alles Wasser verdunstet ist, und schliesslich in üblicher Weise mit starker Flamme, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist.

Sind z. B. 200 g Stallmist verwendet und beträgt das Gewicht der dickflüssigen, breigen Masse 650,55 g, so entspricht 1 g der letzteren = 0,3074 g Stallmist; sind von der breigen Masse 21,25 g abgewogen, entsprechend 21,25 \times 0,3076 = 6,5322 g Stallmist, und sind hierin 0,02818 g N gefunden, so enthält derselbe 0,431 $^{\circ}$ /₀ Gesamt-N.

Die Stickstoff-Bestimmungen in der dickflüssigen, breiigen Masse fallen stets sehr genau übereinstimmend aus.

D. Jauche.

Die aus den Ställen abfliessende Jauche und sonstige Düngerflüssigkeiten werden im allgemeinen wie die unter Stallmist gewonnene Düngerflüssigkeit A (S. 123) oder auch wie "Harn" (S. 114) untersucht.

Im allgemeinen genügt eine Bestimmung des Gesamtstickstoffs, des Ammoniakevent. Salpetersäure-Stickstoffs, des Kalis und der Phosphorsäure.

- 1. Gesamtstickstoff vergl. S. 115 u. 123.
- 2. Ammoniakstickstoff vergl. S. 116 u. 123.
- 3. Salpetersäurestickstoff vergl. S. 123.
- Asche, Kali und Phosphorsäure vergl. S. 115 u. 118 bezw. unter "Pflanzenasche".
- 5. Trockensubstanz vergl. S. 114 u. 124.

Einstreu- und Konservierungsmittel für Stallmist.

I. Einstreumittel, Stroh, Torfstreu etc.

Zur Einstreu in die Ställe werden verwendet: Stroh und Strohabfälle aller Art, Laub, Sägespäne, Holzwolle, Torfstreu, Moos, Heidekraut und Plaggen bezw. Erde.

Die Untersuchung derselben erstreckt sich fast aussschliesslich auf ihr Wasseraufsaugungsvermögen. Gröbere Materialien, wie Stroh, Moos, Heidekraut, werden für den Zweck zu Häcksel von 1,5—3,0 cm Länge zerschnitten, Torfstreu zerzupft, erdige Stoffe gröblich zerkleinert und von den Materialien durch Mischen bezw. Vermengen gute Durchschnittsproben verwendet.

Die Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe ist bei den Streumaterialien, besonders bei Torfstreu nicht leicht. Die Torfstreu zieht sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft an; man muss daher die Einzelproben aus der Mitte mehrerer Ballen entnehmen, was nur dadurch zu erreichen ist, dass man die Ballen entweder öffnet und auseinanderlegt, oder dadurch, dass man an einer geeigneten Stelle der Ballen die äussere Schicht bis zu etwa 25—30 cm entfernt und dann erst von den inneren Partieen derselben Einzelproben für die Untersuchung entnimmt. So werden an 3 Stellen jedes Ballens und mindestens von 3—4 Ballen

Einzelproben entnommen, diese 9 bezw. 12 Einzelproben gemischt und hiervon $^{1}/_{4}$ bis $^{1}/_{2}$ kg in trocknen Blechschachteln mit gut schliessenden Deckeln zur Untersuchung eingesandt.

1. Bestimmung des Wassers.

5—10 g der gut durcheinander gemengten Mittelproben werden in üblicher Weise bis zur Konstanz des Gewichtes bei 105—110° getrocknet. Bei Torfstreu werden stets 2 Bestimmungen ausgeführt. Gute Torfstreu soll nicht mehr wie 20 bis 25°/a Wasser enthalten.

2. Bestimmung des Wasseraufsaugungsvermögens.

Man pflegt dasselbe wohl einfach in der Weise zu bestimmen, dass man eine bestimmte Gewichtsmenge in einer Schale längere Zeit mit Wasser tränkt, dann das überschüssige Wasser auf einem feuchten Papierfilter oder einem mit Glaswolle locker verschlossenen Trichter unter Bedecken des Trichters abtropfen lässt und die mit Wasser gesättigte Masse in einer bedeckten, vorher gewogenen Schale rasch wägt.

Weit besser aber ist das Verfahren, welches die Moor-Versuchsstation in Bremen bei Torfstreu anwendet, und welches nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Dr. Br. Tacke wie folgt ausgeführt wird:

10 g der zerzupften und gut gemischten Probe werden mit Wasser bis zum starken Kochen erhitzt, um alle Luft auszutreiben und eine vollkommene Benetzung zu erzielen. Stark trocken gewordene Proben benetzen sich bisweilen nur sehr schwierig, dasselbe tritt sofort ein, wenn einige Tropfen Ammoniak zugesetzt werden.

Ein aus grobmaschigem Drahtgewebe gefertigter, an einer Seite offener Würfel von ungefähr 1 l Grösse (die Seite je 10 cm) wird so mit Filtrierpapier ausgekleidet, dass dasselbe auf dem Boden und an den Wandungen vollkommen anliegt, in eine tiefe Schale gestellt und mit Wasser gefüllt, welches durchfiltriert, Papier und Drahtgewebe vollkommen benetzt. Nach 5 Minuten dauerndem Abtropfen auf einem Drahtgestell tariert man den Würfel mit einer untergelegten Schale. Die durch Kochen mit Wasser gesättigte Torfstreuprobe wird nach dem Erkalten in den Würfel gebracht und derselbe wiederum nach 5 Minuten langem Abtropfen mit der zugehörigen Schale gewogen. Die Gewichtszunahme ist gleich der Summe des Gewichtes der angewendeten Torfstreuprobe und des von derselben aufgenommenen Wassers.

Zur Herstellung der Drahtgewebewürfel kann man, wenigstens für die Untersuchung von gutem, also wenig erdige Substanz enthaltendem Torfstreumaterial, die feine Drahtgaze benutzen, 1) wie sie für die Feinmehlsiebe bei Thomasphosphatmehl verwendet wird; eine Einlage von Filtrierpapier ist bei diesen nicht nur unnötig, sondern sogar dem schnellen Ablaufen hinderlich. Man muss nur dafür sorgen, dass das Drahtgewebe stets fettfrei bleibt, da es sich sonst nur unvollkommen mit Wasser benetzt.

Das Wasseraufsaugungsvermögen des Materials wird für einen Gehalt desselben von $20^{\circ}/_{0}$ Wasser berechnet.

Angenommen, eine Torfstreu enthält $28,45\,^{\circ}/_{0}$ Wasser oder $71,55\,^{\circ}/_{0}$ Trockensubstanz; 10 g derselben = 7,155 g Trockensubstanz nehmen so viel Wasser auf, dass sie nach der Sättigung im ganzen 78,8145 g wiegen; es haben daher 7,155 g

¹⁾ Glattes Gewebe No. 100, zu beziehen von Amandus Kahl in Hamburg. Landwirtschaftliche Stoffe, 2. Auflage.

Torfstreu-Trockensubstanz 78,8145 — 7,1550 g = 71,6595 g Wasser aufgenommen, folglich vermögen 100 g Torfstreu-Trockensubstanz $\frac{71,6595 \times 100}{7,155}$ = 1001,5 g Wasser, oder Torfstreu von $80^{\circ}/_{\circ}$ Trockensubstanz $\frac{1001,5 \times 80}{100}$ = 801,2 g Wasser

aufzunehmen, d. h. ein Gewichtsteil wasserfreie Torfstreu absorbiert die 10,02 fache, ein Gewichtsteil Torfstreu von normal gedachtem Wassergehalt die 8,01 fache Menge Wasser.

Für die wirklich untersuchte Torfstreu mit $28,45\,^{\circ}/_{0}$ Wasser berechnet sich das Wasseraufsaugungsvermögen pro 100 zu $\frac{71,55 \times 1001,5}{100} = 716,6$ g oder ein Gewichtsteil dieser Torfstreu vermag die 7,17 fache Menge Wasser aufzunehmen.

8. Bestimmung des Stickstoffs.

Derselbe wird wie üblich nach Kjeldahl (vergl. unter "Düngemittel" S. 133) bestimmt, indem man wie bei Torfstreu und hinreichend feinpulverigen Stoffen direkt 2—3 g, bei grobstengeligen Massen eine grössere Menge erst vorher bei 50—60° trocknet, zurückwägt, mittelst der Schrotmühle pulvert (vergl. unter "Futtermittel" S. 234), hiervon 2—3 g nimmt und den Gehalt der lufttrocknen Masse an Stickstoff auf ursprünglichen Wassergehalt umrechnet oder indem man nach S. 127 unter b verfährt.

4. Bestimmung der Asche und des Sandes.

5—10 g der gut gemischten bezw. zerkleinerten Masse werden wie üblich verascht (vergl. unter "Moorboden" bezw. "Pflanzenasche") und in der Asche, wenn nötig, der Gehalt an Sand und Thon in der Weise bestimmt, dass man die Asche in kochender Salzsäure löst, filtriert, auswäscht, den Rückstand von dem Filter in eine Schale spült, hinreichend mit einer Lösung von Natriumkarbonat auskocht, durch dasselbe Filter filtriert, auswäscht und den Rückstand nach dem Trocknen glüht und wägt.

Gute Torfstreu soll nicht mehr als $2^{0}/_{0}$ Asche enthalten.

Etwaige weitere Bestandteile in der Asche werden wie bei "Pflanzenasche" (siehe dort) bestimmt.

5. Zur Beurteilung der Einstreumittel.

Der Wert der Einstreumittel hängt in erster Linie wesentlich von dem Wasseraufsaugungsvermögen und, wie Holdefleiss annimmt, von ihrer Fähigkeit, die rasche Zersetzung des Düngers einzuschränken, ab, dann aber auch davon, wie sich die Teile desselben, ob fest oder locker, unter den Tieren bezw. in den Düngergruben zusammenlagern. Je fester sich die Teile aneinander lagern, je weniger Luft also eingeschlossen bleibt, bezw. zutreten kann, um so besser für die Konservierung des Stallmistes; denn die Verluste an Stickstoff bezw. organischen Stoffen überhaupt sind um so grösser, je mehr Luft zutreten kann. Aus dem Grunde sind grobstengelige, harte Einstreumittel wie z. B. Heidekraut, Kartoffelkraut etc., ferner alle erdigen Einstreumittel zu verwerfen, weil sie der Luft zu viel Zutritt gestatten und sich erstere ebenso wie Sägespäne zu schwer zersetzen.

Im allgemeinen geht die Dichtlagerung mit dem Wasseraufsaugungsvermögen zusammen, d. h. je grösser das letztere, um so dichter die Lagerung und umgekehrt.

Bei Beurteilung der Frage, ob ein Moor zur Torfstreu-Bereitung geeignet ist, ist zu beachten, dass die Schichten eines und desselben Moores in der Tiefe

wie an verschiedenen Punkten in schnellem Wechsel häufig bedeutende Unterschiede in der Zusammensetzung aufweisen. Es empfiehlt sich daher, an mehreren Stellen der Fläche am besten Profile aus der ganzen Höhe der in Betracht kommenden Schichten zu entnehmen und die einzelnen Schichten, sofern sie äusserlich verschieden sind, getrennt zu untersuchen.

Aus der äusseren Beschaffenheit der Probe, aus den Resten der Pflanzen, durch welche sie gebildet worden sind, aus dem Grade, bis zu welchem die Humifikation fortgeschritten ist, lässt sich von vornherein schon ein ungefährer Schluss auf die Brauchbarkeit des Moores ziehen. Je weniger zersetzt das Moor ist, desto grösser ist sein Vermögen, Wasser aufzunehmen, desto geringer ist der Abfall an Staub bei der Verarbeitung desselben zu Torfstreu. Auf letzteren Umstand muss besonders bei Grastorfproben geachtet werden.

II. Konservierungsmittel für Stallmist.

Zur Bindung des Stickstoffs im Stallmist, bezw. zur Verhütung von Stickstoffverlusten aus demselben werden in Vorschlag gebracht: Gips, Superphosphatgips, d. h. freie bezw. wasserlösliche Phosphorsäure enthaltender präcipierter Gips, Phosphatgips (Auslaugungsrückstand von der Darstellung des sogenannten Doppeltsuperphosphats), Superphosphat, ferner Kainit, Kieserit, Eisenvitriol und für Jauche auch eine phosphorsäurehaltige Schwefelsäure.

Über die Untersuchung dieser Einstreu- und Konservierungsmittel vergl. unter "Düngemittel" die betreffenden Kapitel.

Die Wirkung derselben beruht darauf, dass sie einerseits wie freie Säure direkt das Ammoniak oder wie Gips, Kainit und Kieserit nach Umsetzung in kohlensaures Calcium etc. und schwerer flüchtiges schwefelsaures Ammon, z. B. $CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$, das leichtflüchtige, kohlensaure Ammon binden, andererseits wie freie Phosphorsäure, Kainit, Kieserit und Eisenvitriol als antiseptische Mittel die Fäulnis hemmen und dadurch vor Stickstoff-Verlusten schützen.

Aus dem Grunde aber sind Kainit, Kieserit und Eisenvitriol am wenigsten geeignet für die Einstreu, weil der Landwirt behufs schnellerer Wirkung des Stallmistes eine gewisse Zersetzung (Verrottung) desselben wünscht; auch können diese drei Salze bei Verletzung und bei offenen Wunden der Tiere nachteilig wirken, wozu bei Eisenvitriol noch hinzukommt, dass er unter Umständen auch schädlich für die Pflanzen wirkt.

Der Gips wirkt auch nur dann günstig, wenn der Stallmist gleichzeitig hinreichend vor Luftzutritt geschützt wird. Kann zu einem solcherweise behandelten Dünger ungehindert Luft zutreten, so kann der Gips sogar nachteilig wirken, weil das gebildete Calciumkarbonat die Oxydation der organischen N-haltigen Substanz und damit die Verflüchtigung von Stickstoff befördert; denn nach den angestellten Versuchen geht der Stickstoffverlust mit der Menge der gebildeten Salpetersäure parallel, d. h. je mehr Salpetersäure gebildet wird, desto grösser der N-Verlust.

Das beste Konservierungsmittel für den Stallmist ist daher die thunlichste Abhaltung der Luft, d. h. Schutz vor Luftzutritt wie vor Regen und Sonnenschein.

Auch kommt für die Anwendbarkeit dieser Konservierungsmittel in Betracht, ob sie zu einem angemessenen Preise zu haben sind; bei hohen Transportkosten rentieren dieselben im allgemeinen nicht mehr (vergl. hierüber des Verfassers Schrift: Wie kann der Landwirt den Stickstoffvorrat in seiner Wirtschaft erhalten und vermehren? Berlin 1893, S. 100--103.

Künstliche Düngemittel.

Allgemeine Untersuchungs-Methoden.

A. Stickstoffbestimmung.

I. Gesamtstickstoff nach Kjeldahl.

Für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs waren früher die Methoden von Dumas und die von Will-Varrentrapp in Gebrauch. Dieselben sind aber zur Zeit in allen Laboratorien für angewandte Chemie von der bequemeren Methode von Kjeldahl verdrängt worden, weshalb nur diese hier näher beschrieben werden möge.

Das ursprünglich von Kjeldahl angegebene Verfahren 1) ist vielfach abgeändert worden und wird jetzt fast allgemein nach den Abänderungen von Wilfarth u. A. wie folgt ausgeführt:

1. Für salpetersäurefreie oder salpetersäurearme Stoffe.

Zunächst werden abgewogen:

- a) Von pulverförmigen, lufttrocknen Stoffen²) 1—2 g in einem Wägeröhrchen oder Schiffchen.
- b) Von sirupartigen, breiigen Stoffen je nach dem Gehalt 2—5 g (1—2 g Trockensubstanz entsprechend) entweder in einem dünnen Glasbecherchen oder in einem Schiffchen, das man aus einer 2—3 fachen Lage Stanniol gebildet hat.
- c) Von Flüssigkeiten, die verhältnismässig reich an Stickstoff sind, 10—30 g— man giebt die Flüssigkeit am zweckmässigsten in ein kleines Kölbehen mit eingefettetem Rand oder in ein kleines Becherglas mit eingefettetem Rand und mit Glasstab, wägt, giesst aus diesen verlustlos in den Verbrennungskolben und wägt das Gefäss mit dem Rest der Flüssigkeit zurück—; von Flüssigkeiten mit verhältnismässig wenig Stickstoff werden 100—500 g oder ccm direkt in dem Verbrennungskolben abgewogen bezw. abgemessen, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, zunächst in dem Kolben bis auf 10—20 ccm eingedunstet und dann wie die übrigen Stoffe behandelt.

¹) Das ursprüngliche Kjeldahl'sche Verfahren bestand darin, dass die organischen Stoffe durch konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumpermanganat zerstört (oxydiert) wurden, dass das nach der Verbrennung mit Natronlauge destillierte Ammoniak in ¹/10 Normalschwefelsäure aufgefangen und der Überschuss der letzteren mit jodsaurem Kalium, Jodkalium und unterschwefligsaurem Natrium zurücktitriert wurde.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat ist nach einigen Beobachtungen (vergl. Proskauer und Zülzer in Zeitschr. für Hygiene 1889, S. 186) fehlerhaft, weil mit mehr oder weniger grossen Verlusten verbunden.

²) Dieselben brauchen nur soweit zerkleinert zu sein, dass man davon richtige Durchschnittsproben erhalten kann.

Die auf diese Weise verlustlos¹) in den 500—600 ccm fassenden Verbrennungskolben²) von schwer schmelzbarem Kaliglase oder Schott'schem Glase gebrachten Stoffe, bezw. die vorher darin eingedunsteten Flüssigkeiten werden mit 20 ccm Schwefelsäure versetzt, welche besteht aus:

- 1. 4 Volumen konzentrierter und 1 Volumen rauchender Schwefelsäure und auf jedes Liter dieser Mischung 100 g Phosphorsäureanhydrid (Wilfarth).
- 2. 1 Liter konzentrierter Schwefelsäure und 200 g oder 250 g Phosphorsäureanhydrid (Kellner u. A.).
- 3.3 Volumen konzentrierter und 2 Volumen rauchender Schwefelsäure (Wilfarth).
 - 4. Gleichen Volumina konzentrierter und rauchender Schwefelsäure.
- 5. 0,05 g Kupferoxyd, 1 g Quecksilber und konzentrierter Schwefelsäure (Arnold).
- 6. 0,05 g Kupferoxyd, 5 Tropfen Platinchloridlösung (0,04 g Platin in 1 ccm) und konzentrierter Schwefelsäure (Ulsch).
- 7. Einem Gemisch von 1 Teil K_2SO_4 und 2 Teilen gewöhnlicher Schwefelsäure ($(\mbox{iunning})$.

Für eine schnelle und vollständige Verbrennung sind die Gemische No. 1 und 2 mit Phosphorsäureanhydrid 4) am meisten zu empfehlen. Als selbstverständlich muss vorausgesetzt werden, dass die Gemische frei von Stickstoff 5) sind.

Nach Zusatz von 20 ccm obiger Schwefelsäure und Mischen der Substanz mit derselben setzt man einen Tropfen Quecksilber⁶) zu und erhitzt den Kolben, den man zweckmässig schief legt (vergl. Fig. 16, S. 134) und mit einer gestielten Glaskugel verschliesst, so lange, bis die Lösung vollständig farblos geworden ist; ein schwacher Stich ins Gelbliche deutet auf eine unvollständige Verbrennung hin. Nur wenn viel Eisenverbindungen vorhanden sind, erscheint die Lösung schwach hellgelb.

Im allgemeinen verläuft die Verbrennung in einigen Stunden und dauert bei Anwendung der Säure-Gemische No. 1 und 2 höchstens 3 Stunden. Ist letztere

¹⁾ Für den Zweck müssen die Kolben, besonders der Hals derselben trocken sein und die Stoffe thunlichst wagerecht in dieselben eingefüllt werden, was bei trocknen Stoffen am leichtesten durch Abwägen und Ausfüllen aus Glasröhrchen geschieht. Leichte Glasbecherchen mit sirupartigen oder breiartigen Stoffen können direkt in die Kolben eingelassen werden; Stanniolkapseln mit letzteren Stoffen werden oben zusammengedrückt. Sollten Spuren der Stoffe an der seitlichen Glaswandung hängen bleiben, so sucht man dieselben mit der nachzufüllenden Schwefelsäure vollständig abzuspülen.

²⁾ Das Verbrennen der Stoffe gleich in dem Kolben, aus welchem später destilliert werden kann, dauert zwar etwas länger als in den vielfach angewendeten kleinen Kölbenen von 100—200 ccm, hat aber den Vorzug, dass man das Umfüllen aus den kleinen in die grösseren Destillationskolben umgeht und damit eine Fehlerquelle vermeidet.

³⁾ Von diesem Gemisch, welches bei gewöhnlicher Temperatur halbsest ist, aber leicht schmilzt, sollen 20—30 ccm angewendet werden. Das Gemisch hat aber den Nachteil dass es, anfänglich mit der Substanz erwärmt, infolge Wasserverdunstung stark schäumt und später bei zu starker Erwärmung leicht zu viel Säure verliert.

⁴) Die Schwefelsäure-Gemische mit hohem Gehalt an Phosphorsäureanhydrid greifen stark Jenaer (Schott'sches) Glas an, für diese Gemische empfehlen sich Kolben von böhmischem Glase.

⁵) Da rauchende Schwefelsäure schwer von Salpetersäure zu befreien ist und cher Stickstoff zu enthalten pflegt, als konzentrierte Schwefelsäure, so wird vielfach das Gemisch No. 2 vorgezogen.

⁶) Zur schnellen Abmessung des Quecksilbers bedient man sich des Wrampelmeyer'schen Apparates, der nebst Beschreibung von Gustav Miche, mechanische Werkstatt in Hildesheim, bezogen werden kann.

vollzogen, so lässt man erkalten, verdünnt unter gleichzeitigem Abspülen der gestielten Kugel mit etwa 250 ccm Wasser, setzt nach dem Erkalten rasch 80 ccm salpetersäurefreie Natronlauge von 1,35 specifischem Gewicht, 25 ccm Schwefelkalium-lösung (40 g Kalium sulfuratum im Liter), bezw. so viel, dass alles Quecksilber als Schwefelquecksilber ausgefällt wird und die Flüssigkeit schwarz erscheint, dann einige feine Körnchen Zink¹) zu und verbindet rasch mit dem Destillationsrohr.²) Letzteres taucht in einen 250—300 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben, welcher 10 oder 20 ccm Normalschwefelsäure und so viel Wasser enthält, dass die Spitze des Destillationsrohres in die Flüssigkeit taucht (vergl. Fig. 17, S. 135). Nachdem etwa 100 ccm der Flüssig-

Fig. 16. Verbrennungeapparat für die N-Bestimmungen nach Kjeldahl.

keit abdestilliert sind, wird die überschüssige Schwefelsäure mit ¹/₄ Normalnatronlauge unter Zusatz von Cochenilletinktur als Indikator zurücktitriert und aus dem gefundenen Ammoniak der Stickstoff berechnet.

2. Salpetersäurchaltige Stoffe bezw. Salpeter.

Für salpetersäurehaltige Stoffe wie für Salpeter selbst wird jetzt durchweg

¹⁾ Nach O. Böttcher ist der Zusatz von Schwefelkalium nicht notwendig, wenn man für eine starke Wasserstoffentwickelung sorgt, also etwa 1,5 g Zinkstaub zusetzt.

²) Um ein Überspritzen von Natronlauge zu verhüten, verbindet man den Kolben mit dem Destillationsrohr am besten durch ein Kugelrohr, in welchem das Glasrohr, wie aus der Zeichnung Fig. 17 ersichtlich, umgebogen ist.

a) das Verfahren von M. Jodibauer 1)

angewendet: 0,5 g des fein zerriebenen Salpeters oder etwa 1,0 g des salpetersäurehaltigen Stoffes werden in einer Reibschale mit 2—3 g gebranntem, fein gepulvertem Gips innig vermischt und diese Mischung in den Kjeldahl-Kolben gebracht. Dieselbe wird in dem Kolben unter Abkühlung mit 25 ccm Phenolschwefelsäure, 2) welche 40 g Phenol pro 1 l konzentrierte Schwefelsäure von 66° Bé. enthält, versetzt und durch leichtes Hin- und Herbewegen mit derselben gemengt. Nach Verlauf von ungefähr 5 Minuten fügt man ganz allmählich und unter Abkühlung des Kolbens 2—3 g durch Waschen mit Wasser gereinigten Zinkstaub, sowie 2 Tropfen metallisches Quecksilber hinzu. Nun wird die Mischung gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist, nach dem Erkalten, wenn in einem kleinen Kolben verbranut wird, in den Destillationskolben übergespült, mit Natronlauge übersättigt, 25 ccm Schwefelkaliumlösung (40 g zu 1 l) hinzugefügt und das Ammoniak abdestilliert.

Anm. Von wesentlichem Belang für die Sicherheit dieses Verfahrens ist, dass die zu verbrennenden Stoffe nicht zu feucht, sondern genügend trocken sind.

Statt der Phenolschwefelsäure ist auch eine Auflösung von Benzoësäure (75 g pro I l) oder von Salicylsäure in konzentrierter Schwefelsäure vorgeschlagen.

Fig. 17. Destillierapparat für die N-Bestimmungen nach Kjeldahl.

b) Das Verfahren von O. Förster.²)

0.5 g Salpeter bezw. 1.0 g eines salpetersäurehaltigen Stoffes — oder Lösungen derselben nach vorherigem Eindampfen im Kjeldahl-Kolben — werden in letzterem mit 15 ccm einer $6^{\circ}/_{\circ}$ igen Phenolschwefelsäure oder mit 15 ccm einer $6^{\circ}/_{\circ}$ igen Salicyl-

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1888, Bd. 35, S. 447.

²⁾ Das Phenol wird durch die Salpetersäure nitriert; beim weiteren Verlaufe wird die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt und schliesslich schwefelsaures Ammon gebildet.

^{*)} Chem. Zeitung 1889, Bd. 13, S. 229, und 1890, Bd. 14, S. 1673 und 1690.

säure-Schwefelsäure vermischt, bis Lösung eingetreten ist; alsdann werden bis zu 5 g unterschwefligsaures Natrium, sowie nach Zersetzung desselben noch 10 ccm reine Schwefelsäure und das nötige Quecksilber hinzugefügt, sodann erhitzt. Nach der vollzogenen Verbrennung wird weiter wie gewöhnlich verfahren.

Das unterschwefligsaure Natrium darf nicht vor der Phenolschwefelsäure zu dem Salpeter geselzt werden, weil durch die alsdann eintretende sehr lebhafte Reaktion beträchtliche Verluste an Stickstoff entstehen. Ein Gehalt der Phenolschwefelsäure von mehr als 7 und weniger als $4^{0}/_{0}$ Phenol beeinträchtigt die Resultate.

Das unterschwefligsaure Natrium hat den Zweck, die sich der Bindung an Phenol entziehende kleine Menge Salpetersäure in die Form der nicht flüchtigen Bleikammerkrystalle (Nitrosulfosäure) überzuführen.

Als misslicher Umstand bei Anwendung von Salicylsäure-Schwefelsäure wird hervorgehoben, dass sich darin Salpeter und salpetersäurehaltige Stoffe nur sehr schwer lösen, wodurch leicht Verluste eintreten können.

II. Ammoniak-Stickstoff.

Man bestimmt am besten das Ammoniak durch Destillation einer abgewogenen Menge mit Wasser und frisch gebrannter Magnesia (auf 1 g Ammonsalz etwa 3 g Magnesia), fängt das Ammoniak in titrierter Schwefelsäure oder Salzsäure auf und titriert mit Natronlauge zurück.

Bei Vorhandensein von freiem Ammoniak neben organischen Stoffen, deren Stickstoff hierbei teilweise in Ammoniak übergeführt wird (Harn), wird das Verfahren von Schlösing: Einwirkung von Kalkmilch in der Kälte vorgezogen 1) Auch kann man oft im wässerigen oder sauren Auszuge mittelst des Knop'schen Azotometers den Ammoniak-Stickstoff volumetrisch bestimmen durch Einwirkung von überschüssigem, unterbromigsaurem Alkali; den chemischen Vorgang erklärt nachstehende Gleichung: $3 \text{Br ONa} + 2 \text{NH}_3 = 3 \text{Br Na} + 3 \text{H}_9 \text{O} + 2 \text{N}$.

Die Lösung des unterbromigsauren Natriums bereitet man in der Weise, dass man 100 g Ätznatron in 1250 ccm destilliertem Wasser auflöst, die Lösung stark abkühlt und unter fortwährendem Umschütteln 25 ccm Brom hinzufügt. Diese Lauge muss in einer dunklen Flasche aufbewahrt werden, da sie sich am Lichte allmählich zersetzt. 50 ccm derselben vermögen 130—150 ccm Stickstoff aus einer Salmiaklösung zu entwickeln.

Das Knop-Wagner'sche Azotometer (Fig. 18) besitzt folgende Einrichtung: Das unten in einem Metallringe eingekittete und mit Blei beschwerte Entwicklungsgefäss ist durch eine nicht bis oben hinaufreichende Glaswand — in der Figur nicht sichtbar — in zwei Teile geteilt; in die eine Abteilung bringt man die Ammonsalzlösung, in die andere die Bromlauge. Es ist notwendig, ein bestimmtes Volumverhältnis der beiden Flüssigkeiten stets festzuhalten. Man dampft daher die das Ammonsalz enthaltende Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen fast bis zur Trockne ab, füllt eine 10 ccm-Pipette mit destilliertem Wasser, lässt einige Tropfen zur Lösung des Ammonsalzes zufliessen, giesst diese Lösung durch ein langes Trichterrohr in die eine Abteilung des Entwicklungsgefässes und spült mit dem in der Pipette zurückgebliebenen Wasser Porzellanschale und Trichterrohr aus. In die andere Abteilung lässt man mittelst einer Pipette 50 ccm Bromlauge obiger Vorschrift einfliessen. Nachdem das Entwicklungsgefäss mit einem Kautschukstopfen verschlossen worden ist, senkt man dasselbe in das Kühlgefäss so tief ein, dass der Kautschukstopfen gerade noch mit Wasser bedeckt wird. Dieses Kühlgefäss, sowie auch der lange Glascylinder werden mit kühlem Wasser womöglich von gleicher Temperatur gefüllt. Durch den Kautschukstopfen des Entwicklungsgefässes geht ein mit Glashahn versehenes Glasrohr hindurch, welches durch Kautschukschlauch mit dem graduierten

¹⁾ Vergl. R. Fresenius, Lehrb. d. analyt. Chem., Bd, 1, S. 225, b.

Glasrohr im Cylinder in Verbindung steht. Der Glashahn wird gelockert oder herausgezogen und die im Glascylinder eingeschlossenen kommunizierenden Röhren durch Zusammendrücken des mit einem Loch versehenen Kautschukballes unter gleichzeitigem Offnen des Quetschhahnes mit Wasser gefüllt. Durch Ablassen des Wassers durch den Quetschhahn stellt man den unteren Meniskus des Wasserspiegels genau auf den Nullpunkt der graduierten Röhre ein. Nach Ablauf von 5 Minuten wird der Glashahn wieder fest eingesetzt, jedoch so gestellt, dass das Entwicklungsgefäss mit dem graduierten Rohr in Kommunikation bleibt. Man wartet darauf 5 Minuten lang und beobachtet, ob der Wasserspiegel im graduierten Rohr infolge der durch die Abkühlung bewirkten Kontraktion der Luft noch gestiegen ist. Wenn dies der Fall ist, so wird der Glashahn nochmals gelüftet, wieder fest eingedrückt und der Wasserstand im graduierten Rohr nach Ablauf von 5 Minuten abermals beobachtet. Dies wiederholt man so oft, bis das Wasserniveau konstant auf dem Nullpunkt einsteht. Man nimmt nun das Entwicklungsgefäss aus dem Kühlcylinder heraus und lässt, nachdem man durch den Quetschhahn 20—30 ccm Wasser hat abfliessen lassen, allmählich durch Neigen des Entwicklungsgefässes die Bromlauge zu der Ammonsalz-

Fig. 18. Knop-Wagner'schen Azotometer.

lösung zufliessen. Die Entwicklung des Stickstoffes wird durch Schwenken des Glases befördert. Darauf schliesst man den Glashahn, schüttelt die Entwicklungsflasche kräftig um, öffnet dann den Hahn wieder, um das entwickelte Stickgas in die graduierte Röhre übertreten zu lassen, und wiederholt diese Operation dreimal. Zuletzt wird das Entwicklungsgefäss wieder in den Kühleylinder zurückgestellt und durch den Glashahn mit der graduierten Röhre in Verbindung gebracht. Nach Verlauf von 15 Minuten hat dasselbe die frühere Temperatur wieder angenommen und man lässt nun durch den Quetschhahn soviel Wasser ab- bezw. zufliessen, dass das Niveau in den beiden kommunizierenden Röhren gleich hoch steht; man liest die Anzahl der entwickelten eem Stickstoff, die Temperatur des im Cylinder befindlichen Termometers, sowie den jeweiligen Barometerstand ab.

Da in der Flüssigkeit des Entwicklungsgefässes eine nicht unerhebliche Menge Stickstoff absorbiert wird, so ist es notwendig, dieselbe bei der Berechnung mit zu berücksichtigen. Um hierbei die Dietrich'sche¹) Tabelle benutzen zu können, ist es notwendig, stets genau 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit und 50 ccm Bromlauge von der angegebenen Konzentration zu verwenden, da sich die Menge

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemic Bd. 5, S. 40.

des absorbierten Gases bei Änderung der Konzentration und der Flüssigkeitsmenge ebehfalls ändert.

Die Dietrich'sche Tabelle für die Absorption des Stickgases siehe am Schluss Tabelle No. II.

III. Salpeterstickstoff.

Auf die Methoden durch Glühen mit Kieselsäure (6—7 fache Menge des Salpeters) und mit zweifach chromsaurem Kali (3—4 fache Menge des Salpeters) sei hier nur verwiesen, da wohl augenblicklich diese Methoden kaum noch Anwendung finden, sondern allgemein nur nach einer der folgenden Methoden gearbeitet wird.

1. Reduktion der Salpetersaure zu Stickoxyd.

Hierfür wird die Schlösing-Wagner'sche Methode!) angewendet. In das Kochfläschehen (a) von 250-800 ccm Inhalt (vergl. Fig. 19a), welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen ist, reicht ein 15 ccm fassendes Trichter-

Fig. 19 a. Fig. 19 b. Wagners Apparat zur Bestimmung des Salpeter-Stickstoffs.

rohr mit Glashahn (b). Das untere, eng zugeschmolzene Ende dieses Rohres reicht . in den Bauch des Kochfläscheus, jedoch nicht bis in die Flüssigkeit. Durch die zweite Öffnung des Stopfens geht ein Gasleitungsrohr (c), geeignet gebogen, bis in eine mit Wasser verschene Glaswanne. Ein Gestell hält über der Wanne die Meseröhren, welche von oben nach unten in 1/10 ccm eingeteilt sind. In das Kochfläschchen bringt man 40 ccm Eisenchlorfirlösung (ca. 200 g Eisen im Liter enthaltend) und ebensoviel 20 prozentige Salzsäure. Man vertreibt nun durch anhaltendes Kochen und mit der Vorsicht, dass das Trichterrohr stets etwas Salzsäure enthält, die atmosphärische Luft aus dem Apparat. Sodann bringt man eine der Messröhren über das Gasleitungsrohr und in das Trichterrohr 10 ccm einer Normalsalpeterlösung, die im Liter genau 33 g chemisch reines, wasserfreies, salpetersaures Natrium enthält. Der Glashahn wird alsdann so gestellt, dass die Normallösung langsam in die siedende Eisenlösung tropft. Ist dies bis auf einen kleinen Rest geschehen, so wird das Trichterrohr 2 mal mit 10 prozentiger Salzsäure nachgespült und die Säure in gleicher Weise wie die Substanz tropfenweise in die siedende Eisenlösung gebracht. Findet keine Entbindung von Stickoxydgas mehr statt, so ist die

¹⁾ Den hierzu nötigen Apparat kann man von Ehrhardt und Metzger, Darmstadt, beziehen. Beschreibung und Anweisung liegen bei.

Operation beendet. Man schiebt alsdann, während man den Inhalt des Kölbchens stets im Sieden erhält, das Messrohr vorläufig zur Seite, ersetzt es durch ein anderes und bringt 10 ccm der Lösung des zu prüfenden Chilisalpeters, welche ebenfalls im Liter 33 g desselben enthält, in das Trichterrohr, indem man im übrigen ganz so verfährt wie zuvor, besonders auch 2 mal mit Salzsäure nachspült. Man kann so, ohne die Eisenlösung zu erschöpfen, noch 6—7 weitere Bestimmungen und zum Schlusse noch eine Kontrollbestimmung mit der Normalsalpeterlösung folgen lassen. Ist diese beendet, so öffnet man den Glashahn, um Luft in das Kölbchen eintreten zu lassen, und entfernt die Flamme.

Die Stickoxyd enthaltenden Messröhren hat man inzwischen in einen hohen weiten Glascylinder (Fig. 19b) gesenkt, in welchem sie durch Messingklammern, welche sich auf den Rand des Cylinders legen, festgehalten werden. Man bringt innen und aussen aufs gleiche Niveau, und wenn die Temperatur aller Messröhren und ihres Inhaltes dieselbe ist, liest man die Gasvolumen ab. Die Berechnung des Salpetergehaltes ist einfach.

Angenommen 10 ccm der Lösung des reinen Salpeters haben 89,5 ccm Stickoxydgas geliefert, 10 ccm des fraglichen untersuchten Salpeters 85,1 ccm, so enthält letzterer $\frac{85,1\times100}{89,5}=95,08\,^{\circ}/_{0}$ salpetersaures Natrium oder $\frac{95,08\times14}{85}$ oder $95,08\times0,1647=15,66\,^{\circ}/_{0}$ Stickstoff.

Hat man dagegen obige Mengenverhältnisse nicht eingehalten, so berechnet man, welcher Menge Salpetersäure oder Stickstoff 1 ccm des aus reinem salpetersauren Natron erhaltenen Stickoxydgases entspricht, und multipliziert mit dem gefundenen Werte die Anzahl der bei der Untersuchung gefundenen ccm Stickoxydgas. Angenommen 0,33 g reines salpetersaures Natrium haben wie oben 89,5 ccm Stickoxydgas geliefert, so entspricht, da 0,33 g salpetersaures Natrium = $\frac{0.33 \times 14}{85}$ oder 0,33 × 0,1647 = 0,05435 g Stickstoff enthalten, 1 ccm Stickoxydgas = $\frac{0,05435}{89,5}$ = 0,000607 g Stickstoff; hat man z. B. pro 0.5 g angewendete Substanz 80,5 ccm Stickoxydgas gefunden, so enthalten diese 0,000607 × 80,5 = 0,04886 g Stickstoff oder 100 Teile Substanz $\frac{0.04886 \times 100}{0.5}$ = 9,77% N.

2. Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak.

a) 5 g Salpeter werden in 1 l Wasser gelöst und hiervon 100 ccm = 0,5 g Salpeter oder eine dieser Menge entsprechende Menge Salpetersäure in anderen Düngemitteln in einen ca. 500 bis 600 ccm fassenden Kolben gebracht, dazu 18—20 g salpetersäurefreies Kaliumhydroxyd (eine Stange), 75 ccm Spiritus und je 8—10 g Zink und Eisenstaub, sowie einige Körnchen gereinigte Tierkohle (welche ein Schäumen verhütet) gegeben; der Kolben wird alsdann, wie aus umstehender Zeichnung (Fig. 20, S. 139) ersichtlich ist, mit einer Péligot'schen, etwa 200 ccm fassenden U-förmigen Kugelröhre, welche 10 ccm Normalschwefelsäure enthält und in einer mit kaltem Wasser angefüllten Wanne hängt, verbunden. Um ein Überspritzen von Kalilauge zu verhüten, wendet man ein mit einer Kugel versehenes Verbindungsrohr an, welches in der Kugel umgebogen ist.

Man lässt einige (etwa 3—4) Stunden stehen, bis die erste heftige Wasserstoffentwicklung vorüber ist, und destilliert dann mit einer ganz kleinen Flamme, so dass die Destillation ungefähr 2 Stunden dauert. Dieselbe ist beendet, wenn aller Spiritus überdestilliert ist und deutlich Wasserdämpfe übergehen, welche sich als Tropfen in der Destillationsröhre ansetzen und den Hals der Vorlage heiss machen. Die vorgelegte Schwefelsäure wird wie sonst mit Natronlauge zurücktitriert.

Um richtige Resultate zu erhalten, ist erforderlich, diese Vorschrift genau inne zu halten. Geschieht dieses und achtet man ferner darauf, dass das anzuwendende Kaliumhydroxyd salpetersäurefrei und der Zinkstaub metallreich ist, d. h nicht zu viel Oxyd enthält, also eine gut reduzierende Wirkung äussert, so ist diese Methode neben der von K. Ulsch (S. 141) wegen ihrer Einfachheit sehr zu empfehlen, zumal wenn es sich um vereinzelte Bestimmungen handelt, zu deren Ausführung die Schlösing-Wagner'sche Methode verhältnismässig viel mehr Zeit erfordert. Bei Anwendung grosser Wasserwannen zum Hineinhängen der U-förmigen Röhren kann man 4-6 Bestimmungen nebeneinander ausführen.

Fig. 20. Apparat für die Bestimmung der Salpetersäure nach der Reduktionsmethode.

O. Böttcher¹) verfährt in folgender Weise: 10 g Salpeter oder 20 g salpeterhaltiges Gemisch werden zu 1 l gelöst (event. filtriert) und hiervon zur Bestimmung 50 ccm = 0,5 g bezw. 1 g Substanz in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa ³/₄ l Inhalt gebracht, 120 ccm Wasser und 80 ccm Natronlauge von 32° Bé. (1,3 specifisches Gewicht) zugesetzt; sodann fügt man 5 g Zinkstaub und 5 g Eisenpulver hinzu (Ferrum limatum-pulver) und lässt nach dem Verbinden mit dem Destillationsapparat eine Stunde lang ohne Erwärmen stehen. Alsdann destilliert man unter lebhaftem Sieden, bis etwa 100 ccm Flüssigkeit übergegangen sind.

A. Stutzer verwendet auf 0,5 g Salpeter 25 ccm Natronlauge von 33° Bé. und 3 g Aluminiumdraht oder -Blech, lässt über Nacht stehen und destilliert dann das gebildete Ammoniak ab.

Devarda²) setzt zu 0,5 g Substanz ca. 60 ccm Wasser, 5 ccm Alkokol, 50 ccm Kalilauge von 1,3 specifischem Gewicht und 2 $2^1/_2$ g einer Legierung, welche aus 45 Teilen Aluminium, 50 Teilen Kupfer und 5 Teilen Zink besteht,

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1892, Bd. 41, S. 370.

²⁾ Ebendort, Bd 42, S. 130.

verbindet den Kolben mit dem Destillierapparat, erwärmt gelinde und beginnt nach $^{1}/_{2}$ Stunde mit der Destillation.

Th. F. Schmidt¹) schlägt Reduktion mit Zink- und Eisenstaub in essigsaurer Lösung vor.

b) K. Ulsch?) reduciert die Salpetersäure in schwefelsäurehaltiger Lösung mittelst reducierten Eisens (Ferrum hydrogenio reductum) zu Ammoniak in folgender Weise:

In einen ½ 1 Rundkolben mit flachem Boden, wie er für die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl benutzt wird, bringt man 25 ccm einer wässerigen Nitratlösung, welche höchstens 0,5 g Kaliumnitrat oder die äquivalente Menge eines anderen salpetersauren Salzes enthält — also 10 g Kalisalpeter oder etwa 8,0 g Natronsalpeter auf 500 ccm und hiervon 25 ccm —, setzt alsdann 10 ccm verdünnter Schwefelsäure von 1,35 specifischem Gewicht (erhalten durch Mischen von ungefähr 2 Volumen Wasser mit 1 Volumen konzentrierter Schwefelsäure) und ferner 5 g des käuflichen Ferrum hydrogenio reductum zu. Um Verluste zu vermeiden, hängt man in den Hals des Kolbens ein spitz ausgezogenes, birnenförmiges, oben offenes Glasgefäss von 25 ccm Inhalt — ähnlich wie die birnenförmigen Glaskugeln, welche zum Bedecken der Glaskolben für die Kjeldahl-Bestimmungen dienen — und füllt dasselbe mit kaltem Wasser, so dass es gleichsam als Rückflusskühler dient.

Durch vorsichtiges Erwärmen mit sehr kleiner Flamme unterhält man eine lebhafte, doch nicht zu stürmische Gasentwicklung und steigert die Hitze in dem Masse, als die Reaktion schwächer wird, so dass nach etwa 4 Minuten, vom Beginn des Erwärmens an gerechnet, die Flüssigkeit unter noch andauernder Gasentwicklung zu sieden beginnt, was an dem Abtropfen des kondensierten Wassers an der Spitze der Birne leicht zu erkennen ist. Nachdem man etwa eine halbe Minute im schwachen Sieden erhalten hat, ist die Reduktion vollständig beendet.

Man verdünnt alsdann mit 50 ccm Wasser, übersättigt mit 20 ccm Natronlauge von 1,35 specifischem Gewicht und destilliert das Ammoniak wie nach S. 134 u. 135 in titrierte Schwefelsäure ab. Ein Zusatz von Zink vor der Destillation ist nicht erforderlich; ebenso sind nach Ulsch die bekannten Vorrichtungen zum Zurückhalten der zerstäubten alkalischen Flüssigkeiten unnötig. Da das gesamte Flüssigkeitsvolumen sehr gering ist, so wird alles Ammoniak durch etwa 5-7 Minuten dauerndes lebhaftes Kochen ausgetrieben.

Diese Methode verdient wegen der Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung jetzt vor allen andern Reduktionsmethoden den Vorzug.

3. Bestimmung der Salpetersäure nach Jodlbauer und O. Förster.

(Vergl. vorstehend S. 135 unter 2 a u. 2 b.)

4. Bestimmung der Salpetersäure mit dem Nitrometer.

Diese Bestimmung beruht auf dem Prinzip, dass Salpetersäureverbindungen durch konzentrierte Schwefelsäure zu Stickoxyd zersetzt werden. Das letztere wird im Nitrometer gemessen und aus dem abgelesenen und reducierten Volumen die Salpetersäure berechnet.

Da diese Methode in agrikulturchemischen Laboratorien keine allgemeine Anwendung findet, so sei hier dieselbe bloss erwähnt und auf die Kapitel "Salpeterund Schwefelsäuredarstellung" in Böckmanns Untersuchungsmethoden, 3. Auflage

¹⁾ Chem. Zeitung 1890, S. 1410.

²⁾ Chem. Centralbl. 1890, Bd. 2, S. 926.

1893, verwiesen, wo das Nitrometer zur Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter Bd. I, S. 326, der Nitrose Bd. I, S. 63 beschrieben ist.

B. Phosphorsäurebestimmung.

1. Wasserlösliche Phosphorsäure.

a) Massanalytische Bestimmung. Es werden 25 ccm von der wässerigen Lösung, welche 0.5 g Substanz entsprechen, mit 25 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm einer essigsauren Ammonlösung (vergl. Lösungen No. 8 am Schluss) versetzt und auf 60-70° erwärmt. Um eine salzsaure Lösung, welche wie z. B. bei Knochenmehl nur Spuren von Eisenoxyd und Thonerde enthält, zu titrieren, wird mit Ammoniak schwach alkalisch, mit Essigsäure wieder schwach sauer gemacht und auf 60-70° erwärmt. Darauf lässt man ungefähr soviel ccm einer titrierten Uranacetat- oder Urannitratlösung (vergl. Lösungen No. 7 am Schluss) zulaufen, als Prozente Phosphorsäure vermutet werden können — denn da die Uranlösung so gestellt ist, dass 1 ccm = 0,005 g Phosphorsäure entspricht, so bedeutet bei Anwendung einer 0,5 g Substanz entsprechenden Lösung 1 ccm Uranlösung = 1% Phosphorsäure —; man rührt nach dem Zusatz tüchtig um, bringt einen Tropfen der geklärten zu prüfenden Flüssigkeit auf einen weissen Porzellanteller und daneben einen Tropfen frisch bereiteter konzentrierter Ferrocyankaliumlösung oder einige Körnchen letzteren Salzes und beobachtet, ob beim Berühren der beiden Tropfen bezw. des Tropfens mit den Körnchen eine braune Färbung oder Fällung (Uranferrocyanid) eintritt. Wenn nicht, so lässt man so lange je 0,5 oder 0,2 ccm Uranlösung zufliessen, bis eine deutliche Reaktion eintritt, indem man zuletzt bis zum Kochen erhitzt. Jetzt werden nochmals 25 ccm Phosphorsäurelösung genommen, mit 25 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm essigsaurer Ammonlösung und darauf in der Kälte sofort bis auf 0,5 bezw. 0,2 ccm mit der beim ersten Versuch verbrauchten Anzahl ccm Uranlösung versetzt; man erwärmt wieder auf 90-100°, setzt so lange 0,1 bis 0,2 ccm Uranlösung zu, bis die entsprechende Reaktion mit Ferrocyankalium eintritt, bei welcher die Uranlösung eingestellt wurde.

Anm. Entsteht beim Erwärmen der ersten 25 ccm mit essigsaurem Ammon eine deutliche Trübung von phosphorsaurem Eisenoxyd + Thonerde, so wird die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure gewichtsanalytisch ausgeführt (siehe Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure). Dieses geht schneller und ist sicherer, als wenn der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat weiter titriert wird. Schwache, nur opalisierende Trübungen können unter Umständen vernachlässigt werden.

Bezüglich der Ferrocyankaliumlösung sei bemerkt, dass sie häufig, nämlich alle 8—14 Tage frisch bereitet werden muss, da die Reaktion bei längerem Aufbewahren der Lösung an Schärfe verliert.

Die massanalytische Bestimmung der Phosphorsäure liefert nur bei eisen- und thonerdefreien Phosphaten einigermassen zuverlässige und brauchbare Resultate und ist nur dann zu empfehlen, wenn ein bestimmter Gehalt an wasserlöslicher (oder für Knochenmehl auch unlöslicher) Phosphorsäure garantiert ist und es auf ein Mehr oder Weniger von $0.1-0.20/_0$ Phosphorsäure nicht ankommt.

In allen anderen Fällen, wenn also der Gehalt nicht bekannt ist und die Phosphate mehr oder weniger eisen- oder thonerdehaltig sind, empfiehlt es sich — auch für die wasserlösliche Phosphorsäure in den Superphosphaten — die sicherere gewichtsanalytische Bestimmung auszuführen, zumal diese in der neuesten Ausbildung nicht viel mehr Zeit erfordert, als die massanalytische Methode.

2. Unlösliche Phosphorsäure.

a) Molybdänmethode. Die Ausfällung der Phosphorsäure durch Ammonmolybdat kann für alle Modifikationen dieses Verfahrens nach folgender Vorschrift stattfinden:

25 bezw. 50 ccm der kieselsäurefreien Phosphatlösung (entsprechend 0,5 g bezw. 1,0 g Phosphat) werden in ein Becherglas gebracht, und falls die Lösung nicht schon salpetersauer ist, erst ammoniakalisch, dann salpetersauer gemacht 1 und mit 100 ccm Molybdänlösung (auf 0,19 g Phosphorsäure nicht unter 50 ccm Molybdänlösung) vermischt, bei 60—80° 3 Stunden lang im Wasserbade digeriert und mindestens 3 Stunden lang der Abkühlung überlassen und darauf filtriert. Den Niederschlag wäscht man mittelst wiederholter Dekantation im Becherglase-durch ein kleines Filter mit einer Flüssigkeit, welche aus 100 Teilen der obigen Molybdänlösung, 20 Teilen Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht und 80 Teilen Wasser hergestellt ist, oder mit einer Ammonnitratlösung (vergl. Lösungen No. 10) oder mit verdünnter Salpetersäure aus, bis die Kalkreaktion vollkommen verschwunden ist. 2)

Der Trichter mit dem darauf befindlichen geringen Teil des gelben Niederschlages wird, nachdem das Filter mit einer der obigen Flüssigkeiten ebenfalls vollständig ausgewaschen worden ist, alsdann über das Becherglas, in dem das Ausfällen stattfand, gebracht, das Filter mit möglichst wenig erwärmtem Ammoniakwasser (1 Teil Ammoniak und 3 Teile Wasser) so lange behandelt, bis sich der Niederschlag vollkommen gelöst hat, und dann mit heissem Wasser genügend (7—8 mal) ausgewaschen; sollte hierdurch nicht genügend Ammoniak in das darunter befindliche Gefäss zum Lösen des gelben Niederschlages gekommen sein, so setzt man so viel hinzu, bis sich der Niederschlag eben auflöst.

P. Wagner durchsticht das den Niederschlag enthaltende Filter und wäscht mit ca. 100 ccm $2^{1}/_{3}^{0}/_{0}$ igen Ammoniaks aus.

In allen Fällen muss die Lösung vollkommen klar sein.

In der so hergestellten Lösung geschieht die Fällung der Phosphorsäure in folgender Weise:

1. Methode von H. Fresenius: Die Lösung wird mit Salzsäure vorsichtig neutralisiert, so dass sie nicht mehr als 70 ccm beträgt; man setzt nun 6—8 ccm Ammoniak von 0,925 specifischem Gewicht hinzu, alsdann nach dem Abkühlen tropfenweise unter stetem Umrühren 20 ccm Magnesiamixtur und schliesslich noch so viel unverdünntes Ammoniak, dass die Menge der im ganzen zugesetzten Ammoniakflüssigkeit (einschliesslich der zuerst zugesetzten) etwa 1/4 der Flüssigkeit beträgt, also gewöhnlich etwa 20 ccm.

¹⁾ Es muss ausdrücklich hervorgehoben werden, dass man keine salzsäurehaltige Lösung erst in dieser Weise behandeln und dann später bei 80—90° oder im siedenden Wasserbade mit Molybdänlösung fällen darf. Denn bei dieser Temperatur setzt sich das Chlorammonium mit der Salpetersäure zu salpetersaurem Ammon und Salzsäure um, es entstehen wieder Salzsäure bezw. Königswasser, welche lösend auf den Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon wirken bezw. die Bildung des Niederschlages beeinträchtigen.

Hat man eine salzsaure Lösung von Phosphaten und will diese mit Molybdänlösung fällen, so muss man dieselbe mehrmals (2—3 mal) auf dem Wasserbade mit Salpetersäure zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit Salpetersäure aufnehmen, event. filtrieren und erst diese Lösung mit Molybdänlösung fällen.

²⁾ Die Prüfung auf Kalk erfolgt durch Versetzen von 1 ccm des Waschwassers mit durch ein wenig Schwefelsäure angesäuerten Alkohol; es darf hierdurch keine Trübung entstehen.

- 2. Methode von M. Märcker: Die warme ammoniakalische Lösung wird möglichst scharf mit Salzsäure neutralisiert, abgekühlt, sofort tropfenweise mit 20 ccm einer nach Märcker bereiteten Magnesiamixtur (mit einem höheren Ammoniak- und Chlorammonium-Gehalt) ausgefällt und mit 25 ccm einer 5 % jeen Ammoniakflüssigkeit versetzt.
- 3. Methode von P. Wagner: Die ammoniakalische Lösung wird nach dem Abkühlen tropfenweise unter stetem Umrühren mit 15 ccm Magnesiamixtur versetzt.

In allen Fällen kann der Niederschlag nach 4 stündigem Stehen — Fresenius verlangt 12, Märcker 2 und Wagner 1—2 Stunden — abfiltriert werden; derselbe wird dann mit $2^1/_2^{0}$ 0 iger Ammoniakflüssigkeit bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, der Niederschlag kurze Zeit an der Luft oder im Trockenschrank schwach getrocknet oder auch direkt in einen Platintiegel gebracht, indem man das Filter oben zusammenfaltet und umgekehrt mit der Spitze nach oben in den Tiegel legt. Man erwärmt anfänglich bei bedecktem Tiegel mit kleiner, etwas abstehender Flamme, nach Verjagen der Feuchtigkeit unter Schieflegen des Tiegels etwa 10 Minuten stärker, bis das Filter verkohlt ist, und darauf 5 Minuten im Gebläse (oder auch in einer geeigneten Glühlampe).

Vielfach wird jetzt auch vorgezogen, den Niederschlag direkt durch einen durchlöcherten, mit ausgeglühtem Asbestfilter versehenen Gooch 'schen Platintiegel zu filtrieren, darin direkt weiter zu behandeln und zu glühen.

1. Gewisse Ammonsalze, besonders oxalsaures, eitronensaures Ammon, sowie organische Stoffe beeinträchtigen die Fällung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung; freie Citronensäure wirkt nach Tollens und v. Ollech¹) nicht störend und sucht P. Wagner²) den etwaigen störenden Einfluss des Ammoniumcitrats bei der Bestimmung der eitratlöslichen Phosphorsäure durch Anwendung einer an Ammoniumnitrat reichen Molybdänsäurelösung aufzuheben, da Ammoniumnitrat die Fällung begünstigt.

Bei Gegenwart von $15\,^{\rm o}/_{\rm o}$ Ammonnitrat genügt etwa die Hälfte der sonst notwendigen Molybdänlösung zum Ausfällen und fällt der Molybdänsäureniederschlag unter den oben angegebenen Verhältnissen schneller und mit grösserer Genauigkeit aus.

- 2. Das Auswaschen des Molybdänniederschlages mit angesäuerter Ammonnitratlösung giebt vollkommen genaue Resultate.
- Nach P. Wagners Versuchen lösen 100 ccm Molybdänlösung ebenso wie 100 ccm Ammoniumnitratlösung weniger als 1 mg P_2O_3 aus dem Molybdänniederschlag auf.
- 3. Ein allmähliches Zufügen der Magnesiamixtur ist unter allen Umständen geraten, auch dann, wenn man die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlages zuvor durch Salzsäurezusatz annäherud neutralisiert hat.

Nach H. Neubauer⁸) können je nach der Modifikation der Molybdänmethode beim Glühen des pyrophosphorsauren Magnesiums Verluste entstehen; es sind dabei folgende 3 Punkte zu beachten:

- a) Der Niederschlag entsteht in neutraler oder ammoniakalischer Lösung, welche keinen Magnesiumsalzüberschuss enthält. Die in der Flüssigkeit vorhandenen Ammonsalze bewirken alsdann, dass der Niederschlag weniger Magnesia enthält, als der normalen Zusammensetzung entspricht. Dann ist ein Teil der Phosphorsäure bei starker Glut flüchtig und das Ergebnis fällt zu niedrig aus.
- b) Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalzüberschuss und während seiner Abscheidung ist niemals Ammoniaküberschuss vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag besitzt die normale Zusammensetzung; das Ergebnis fällt richtig aus.
- c) Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalzüberschuss und während seiner Abscheidung ist stets Ammoniaküberschuss vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag

¹⁾ Journ. f. Landwirtschaft 1882, Bd. 30, S. 519.

³) Chem. Zeitung 1895, S. 1420.

³⁾ H. Neubauer, Inaugural-Dissertation. Rostock 1893.

١

enthält mehr Magnesiumoxyd, als der normalen Zusammensetzung entspricht; das Ergebnis füllt zu hoch aus.

b) Citratmethode. Nach den Vereinbarungen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen wird folgenderweise verfahren:

Zu 50 ccm der salz-, salpeter- oder schwefelsauren Lösung, entsprechend 0,1 bis 0,2 g Phosphorsäure werden direkt 20 ccm Citronensäurelösung (500 g Citronensäure auf 1 l) hinzugefügt, mit 10 $^{0}/_{0}$ igem Ammoniak nahezu neutralisiert und die hierdurch erwärmte Flüssigkeit abgekühlt. Sodann werden 25 ccm Magnesiamixtur hinzugefügt, bis zur entstehenden Trübung gerührt, $^{1}/_{8}$ des Volumens 10 $^{0}/_{0}$ iges Ammoniak hinzugefügt, nochmals einige Minuten gerührt und am besten 10 12 Stunden stehen gelassen, sodann filtriert, mit $2^{1}/_{8}$ $^{0}/_{0}$ igem ·Ammoniak ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Statt des nacheinander erfolgenden Zusatzes von Citronensäure und Ammoniak kann man nach M. Märcker auch sogleich 100 ccm eines Gemisches von Citronensäurelösung und Ammoniak, welches nach den getroffenen Vereinbarungen 1100 g

Fig. 21. Apparat zum Ausrühren des Niederschlages für Phosphorsäure-Fällungen,

reine Citronensäure und 4000 g 24 % jeges Ammoniak in 10 Liter enthält, hinzufügen und nach kurzem Abkühlen mit Magnesiamixtur fällen. Sofern man dieses Gemisch zusetzt, ist darauf zu achten, dass die Abkühlung nicht länger dauert, als die Flüssigkeit sich klar erhält (Ausscheidung von Gips bei mit Schwefelsäure aufgeschlossener Thomasschlacke) Nach den meisten Beobachtungen erscheint indes die Abkühlung unnötig zu sein; man kann vielmehr ein Gemisch von Citronensäure, Ammoniak und Magnesiamixtur auf einmal zusetzen und den Niederschlag ausrühren. Bei ½ stündigem Ausrühren kann sofort oder nach einer beliebigen Zeit filtriert werden. 1)

Zum Ausrühren des Niederschlages kann man sich zweckmässig der von A. Stutzer angegebenen Rührmaschine²) bedienen, welche sich nach hiesiger Einrichtung mittelst einer Laboratoriumsturbine Fig 21 in folgender Weise durch Druckleitungswasser treiben lässt:

Die Bechergläser B enthalten die mit Fällungsmitteln versetzten Phosphorsäure Lösungen, die Klammern k die zum Rühren dienenden Glasstäbe g. Man stellt die Bechergläser so in die Mitte unter k, dass der Glasstab allseitig nicht oder nur leise die Wandungen des Becherglases streift.

Bei T ist eine kleine Laboratoriumsturbine angebracht, welche durch zufliessendes Wasser bei z in Bewegung gesetzt wird und den Rührapparat gleichmässig treibt: das zufliessende Wasser tritt bei a aus.

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1890, Bd. 37, S. 291

^{*)} Dieselbe kann von C. Gerhardt-Bonn oder Jul Schäfer-Bonn bezogen werden

Der Apparat wird auch in Kreisform für 12 Bestimmungen und mit selbstthätiger Zufluss-Einrichtung angefertigt.

Der Ingenieur Georg Fuchs 1) hat einen Rührapparat von vorstehender Form angefertigt, bei welchem die leicht unwirksam werdende Schnur durch kleine Zahnrädchen, welche die Bewegung übertragen, ersetzt ist.

Bei Fällung der Phosphorsäure nach der Citratmethode geht stets etwas und um so mehr Kalk mit in den Niederschlag über, je reicher die Lösung an Kalk ist. Für gewöhnlich hat indes dieser Umstand keinen Einfluss auf das Resultat, d. h. auf den aus dem gewogenen Niederschlag berechneten Phosphorsäuregehalt, weil dafür eine entsprechende Menge phosphorsaures Ammonmagnesium in Lösung bleibt. Bei kalkreichen Düngerlösungen, wie z. B. von Thomasphosphatmehl, kann dieser Fehler indes ein merklicher werden, weshalb man solche Phosphate zweckmässig mit Schwefelsäure aufschliesst, wo durch ein grosser Teil des Kalkes als Gips ausgeschieden wird.

Bei Gegenwart von Mangan findet man, wie A. Stutzer angiebt, nach der Citratmethode etwas zu niedrige Resultate; dieser Fehler lässt sich aber durch Zusatz einer etwas grösseren Menge von Magnesiamixtur vermeiden.

Im übrigen ist die Citratmethode eben so einfach als zuverlässig. Bei Schiedsanalysen ist jedoch eine der bewährtesten Modifikationen der Molybdänmethode anzuwenden.

3. Citratlösliche Phosphorsäure.

Nach den Vereinbarungen in Halle a. S. vom 18. Dezember 1881 werden 5 g unausgewaschenes Superphosphat oder 2 g Superphosphat mit viel zurückgegangener Phosphorsäure oder 1 g Präcipitat unter Zerdrücken in einer Schale mit 100 ccm Petermann'scher Citratlösung in einen ¹/₄ Literkolben gespült, 1 Stunde bei 40 ⁰ digeriert, dann bis zur Marke aufgefüllt, filtriert und im Filtrat die Phosphorsäure nach einer der oben angegebenen Methoden bestimmt.

A. Petermann schlägt neuerdings vor, von Superphosphaten mit mehr als $20^{\circ}/_{0}$ Phosphorsäure 1 g, mit $10-20^{\circ}/_{0}$ Phosphorsäure 2 g und mit weniger als $10^{\circ}/_{0}$ Phosphorsäure 4 g Substanz für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure zu verwenden; die Substanz wird mit Wasser ausgelaugt, die wässerige Lösung auf 250 ccm aufgefüllt, der verbleibende Rückstand in einem 250 ccm-Kolben mit 100 ccm Petermann'scher Lösung 15 Stunden in der Kälte stehen gelassen und darauf 1 Stunde bei 40° digeriert und nach dem Erkalten ebenfalls bis zur Marke aufgefüllt. Von den beiden erhaltenen Lösungen werden nach dem Filtrieren je 50 ccm zur Phosphorsäurebestimmung verwendet.

Die Darstellung der Petermann'schen Lösung ist folgende: Citronensäure wird in Ammoniak bis zur neutralen Reaktion aufgelöst, die Flüssigkeit auf 1.09 specifisches Gewicht gebracht und dann pro Liter mit 50 ccm Ammoniak von 0.92 specifischem Gewicht versetzt.

Wenn man in Superphosphaten wasserlösliche und in Ammoncitrat lösliche Phosphorsäure in einer Operation bestimmen will, dann muss man unbedingt ein ammoniakalisches Ammoniumcitrat anwenden, weil sonst die freie Phosphorsäure das citronensaure Ammoniak zersetzen und Citronensäure frei machen, diese aber unaufgeschlossenes 3 basisches phosphorsaures Calcium auflösen würde.

Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasphosphatmehlen erfolgt nach P. Wagner, wie S. 161 angegeben ist.

¹⁾ Vergl. A. Prager, Chem. Zeitung 1897, S. 379. Der Apparat kann durch Ingenieur Georg Fuchs in Insterburg bezogen werden.

4. Bestimmung der Phesphorsäure durch Titration mittelst Molybdänlösung und Leim.

E. A. Grete in Zürich 1) hat eine Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung ausgearbeitet, die als sehr beachtenswert bezeichnet werden kann.

1. Herstellung der Lösungen.

- a) Molybdatlösung. 800 g Ammonmolybdat (oder Molybdänsäure) werden in Wasser und wenig überschüssigem Ammoniak zu höchstens 31/2 1 Flüssigkeit gelöst. Die noch warme Lösung giesst man zur Abscheidung von etwa vorhandener Phosphorsäure langsam unter Umrühren in 2-21/2 l Salpetersäure von 1,33 specifischem Gewicht, welcher man 11/2 l der unten beschriebenen angesäuerten Leimlösung beigemischt hat. Hat man aus der Verarbeitung von molybdänsäure- und phosphorsäurehaltigen Rückständen Ammonmolybdatlösung wiedergewonnen, so giesst man von dieser in die Salpetersäure so lange, bis sich ein käsiger (nicht flockiger) Niederschlag auszuscheiden anfängt, der sich nach längerem Stehen und Umrühren der Flüssigkeit nicht mehr auflöst. Das Ganze wird nun zu 10 1 mit Wasser ergänzt. — Nach öfters wiederholtem Umschütteln der Flüssigkeit lässt man klar absitzen, hebert ab und filtriert den Rest. Zum Filtrat fügt man so viel Ammoniak hinzu, bis die anfangs entstehende Fällung eben wieder gelöst ist und die klare Flüssigkeit nach dem Erkalten nach Ammoniak riecht, jedenfalls aber deutlich alkalisch ist. Mit dieser Lösung stellt man den Titer der leichtern Berechnung wegen auf 0,0025 g P2O5 pro 1 ccm Lösung ein, nach einer Phosphorsäure-Lösung von bekanntem Gehalt, am besten von reinem Monokaliumphosphat. Hat man z. B. für eine Lösung mit dem bekannten Gehalt von 0,0995 g P₂O₅ nach den unter 3, S. 148 gegebenen Vorschriften 40,7 ccm Molybdatlösung verbraucht, während der gewünschte Titer 41,3 ccm erforderte (denn 0,0995: 0,0025 = 39,8 ccm + 1,5 ccm für zugefügte 15 ccm Säure - 41,3 ccm), so muss die Lösung nach folgender Gleichung verändert werden: 40,7:41,3 = 1000:x (= 10,147). Es wären also 10 l auf 10,147 l zu verdünnen, worauf eine zweite Prüfung die Richtigkeit der Lösung festzustellen hat.
- b) Konzentrierte Ammonnitratlösung. Man löst 500 g Ammonnitrat in Wasser zu 1 l und säuert mit Salpetersäure schwach an.
- c) Salpetersäure. Konzentrierte Salpetersäure wird mit Wasser verdünnt zum specifischen Gewicht von ca. 1,205 bei 15%, die indes für jede Molybdatlösung genau einzustellen ist, (vergl. 3, S. 148).
- d) Leim. 1 Kilo Leim wird mit 10 l kaltem Wasser und 200 ccm Salpetersäure (von 1,2 specifischem Gewicht) 1 Tag aufgeweicht, die Flüssigkeit abgegossen und der Leim noch einigemale mit Wasser ausgelaugt, um zugleich dadurch die gelöste P_2O_5 zu entfernen. Dann wird die in heissem Wasser + 300 ccm Salpetersäure (von 1,2 specifischem Gewicht) aufgelöste Masse in folgender Weise behandelt:
- 1. Zum direkten Gebrauch kocht man 10 Minuten auf, übersättigt mit Ammoniak, fügt ca. 400 ccm Magnesiamixtur zur Ausfällung vorhandener Phosphorsäure hinzu, füllt auf 10 l auf, filtriert nach einigen Stunden eine kleine Menge (etwa 1 l) und säuert dieses mit Salpetersäure schwach au. Der Rest kann wie bei b aufbewahrt werden.
- 2. Falls man den Leim nicht sofort gebraucht, erhitzt man die Lösung bis zum Aufkochen, füllt auf 10 1 auf, lässt 8—10 Tage in saurer Lösung stehen, hebert die klare Flüssigkeit ab, übersättigt diese mit Ammoniak und fügt ca. 400 ccm Magnesiamixtur und später etwas Ammonkarbonat hinzu. Man lässt am besten wieder einige Tage unter Umschütteln stehen und filtriert jeweils eine kleinere Menge zum Gebrauch, welche mit Salpetersäure neutralisiert wird. In ammoniakalischer Lösung lässt sich der Leim längere Zeit wirksam erhalten.

¹) Nach einer Original-Mitteilung von Dr. E. A. Grete in Zürich. Die Versuchs-Station Zürich hat eine besondere Titrationsvorrichtung für diesen Zweck eingerichtet, welche mit mehreren Büretten und Heizvorrichtungen versehen die Ausführung der Titration mehrerer Proben nebeneinander gestattet. Die Versuchs-Station Zürich wird hierüber bereitwilligst Auskunft erteilen.

2. Vorprüfung (Vortitration) der Superphosphatlösungen.

Lösungen:

- a) Phenolphtaleinlösung, ca. 1 g mit Alkohol gelöst auf 100 ccm aufgefüllt;
- b) Verdünnte Natronlauge (gewöhnliche Verdünnung 1:10);
- c) Chlorcalciumlösung (ca. 1:10);
- d) Methylorangelösung (wässerig);
- e) Salpetersäure in geeigneter Verdünnung, z. B. 15 ccm Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht werden mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt.

Alle diese Lösungen werden in Büretten gefüllt und diese an einem Gestell vereinigt.

25 ccm Superphosphatlösung (0,5 g Substanz) in hochwandigem Becherglas werden mit ca. $^{1}/_{3}$ ccm Phenolphtaleinlösung und Natronlauge bis zur Rotfärbung versetzt und dann unter Umschwenken des Glases tropfenweise Chlorcalciumlösung hinzugegeben. Wenn hierdurch die rote Farbe verschwindet, wird so lange Natronlauge und Chlorcalcium zugefügt, bis die Flüssigkeit deutlich rot bleibt. Mit Salpetersäure wird nun vorsichtig bis zur Entfärbung neutralisiert und der Stand an der Bürette notiert. Nach Zusatz von Methylorange wird bis zur Rötung der Flüssigkeit titriert. Die verbrauchte Anzahl ccm mit 2 multipliziert giebt bei den oben angegebenen Konzentrationen annähernd die vorhandenen Prozente $P_{2}O_{5}$, deren vorläufige Kenntnis die Zeitdauer der späteren endgültigen Titrierung wesentlich abkürzt. Event. kann jeder nach bekannten Phosphatlösungen den Wirkungswert der Salpetersäure selbst feststellen. Findet man weniger als $6\,^{0}/_{0}$, so empfiehlt es sich, noch 25 ccm der zu untersuchenden, nach 3 neutralisierten Phosphatlösung hinzuzufügen, um nun 1 g Substanz in Arbeit zu haben.

Die weitere Behandlung dieser Flüssigkeit geschieht nach 3.

3. Ausführung der Phosphorsäure-Titration.

Zur Erzielung möglichst scharfer Reaktionen ist zunächst die Bereitung der Lösungen von Wichtigkeit. Diese geschieht zwar im allgemeinen nach bekannten Vorschriften, so bei Superphosphaten, bei Rohphosphaten aber soll in allen Fällen das Aufschliessen mit arsenfreier Schwefelsäure zur Zerstörung der organischen Substanz, Abscheidung von Kieselsäure und der grössten Menge Kalk, wie bei Thomasmehl (für 10 g Substanz 30-40 ccm konzentrierter Schwefelsäure) geschehen. Gröbere Stoffe werden zunächst mit Salpetersäure aufgelöst, dann mit Schwefelsäure gekocht und nach dem Erkalten mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. 25 ccm Lösung = 0.5 g Substanz, enthaltend etwa 6—25% Phosphorsäure, bezw. 50 ccm Lösung = 1 g Substanz mit einem Gehalt von 2-12% Phosphorsäure, in noch schwächeren Lösungen 100 ccm (siehe auch weiter unten, vergl. Vortitration), bei höher prozentiger Substanz nur 12,5 ccm, werden in einem Becherglase, zweckmässig von ca. 7 cm Weite und 13 cm Höhe, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, dann nach Zufügung einiger Tropfen Methylorange mit verdünnter Salpetersäure (1:15) bis zur schwachen Rötung der Flüssigkeit versetzt, "neutralisiert". Bei den Lösungen der Rohphosphate (besonders Thomasmehl) ist die Neutralisation mit Schwierigkeiten verbunden, sie gelingt indes bei einiger Übung in den kalt gehaltenen Lösungen in befriedigender Weise und ist unter Vernachlässigung des entstehenden rötlichen, später weiss werdenden Niederschlages bei beginnendem Rotwerden der Flüssigkeit vollendet. Dieser, sowie der unter 2 erhaltenen, vortitrierten Flüssigkeit fügt man 20-30 ccm einer konzentrierten 50% igen Ammonnitratlösung, je nach Flüssigkeitsmenge der Phosphatlösung, so dass die Gesamtflüssigkeit 10 -15% Ammonniträt enthält, und gewöhnlich 15 ccm Salpetersäure, bei Phosphoriten, Thomasmehlen, kalkreichen und hochprozentigen Lösungen 25 ccm Salpetersäure (von ca. 1,205 specifischem Gewicht), jedoch kontrolliert, hinzu. Der Zusatz von Salpetersäure ist notwendig, um die Ausscheidung der Phosphorsäure - Molybdänsäure - Leim - Ammoniakverbindung zu ermöglichen, da die Titrierflüssigkeit der Haltbarkeit wegen jetzt alkalisch hergestellt wird und die zu titrierende Phosphatlösung in allen Fällen in oben angegebenem Sinne "neutralisiert" sein muss. Die Salpetersäure lässt sich auch während des Titrierens, solange die Endreaktion nicht erreicht wurde, nach Bedarf vermehren, falls z. B. ein geringer Kieselsäuregehalt oder ein unerwartet grosser Phosphorsäurereichtum der Flüssigkeit dies erfordert. Die Titration lässt sich, wie früher veröffentlicht wurde, auch mit saurer Molybdatlösung sehr gut ausführen, doch ist diese letztere weniger haltbar, muss daher öfters kontrolliert werden. Alle während der Vorbereitung und der Titration gebrauchten Flüssigkeiten, besonders Ammonnitrat und Salpetersäure, werden aus geeigneten Büretten der Phosphatlösung zugefügt bezw. zugemessen.

Diese so vorbereitete Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt und man beginnt erst dann mit dem Zusatz von Molybdat unter Umschütteln. Solange man an der Stelle, wo das Molybdat in die Flüssigkeit fällt, dicke weisse Fällungen gut von oben erkennen kann, fügt man in Absätzen langsam Molybdatlösung hinzu und bewirkt durch heftiges Umschütteln jedesmal vor weiterem Zusatz möglichstes Zusammenballen der milchigen Fällung zu käsigem Niederschlag. Nach einiger Zeit wärmt man die Flüssigkeit unter Umschwenken wieder stärker (bis etwa 80) an, wodurch der Niederschlag dichter wird, und fährt mit dem Molybdatzusatz und Erwärmen in angegebener Weise abwechselnd fort, bis weisse Fällungen nicht mehr sehr deutlich von oben sichtbar sind. Nun werden einige cem Leim hinzugefügt und mit wenigen Tropfen Titrierstüssigkeit geprüft, ob weitere Fällungen entstehen. Ist dies der Fall, so titriert man vorsichtig wie oben, jedoch ohne bis zum Kochen zu erhitzen, weiter. Kann man von oben nur noch schwache Fällungen erkennen, so lässt man den Niederschlag absetzen, prüft die etwas geklärte Flüssigkeit mit 3 Tropfen und beobachtet nun von der Seite des Glases das Entstehen einer Fällung in Gestalt einer Wolke. Ist diese dicht und gross, so kann man 6 oder auch 10 Tropfen hinzufügen und erhitzt nun stark zum Kochen unter jeweiligem kräftigem Umschütteln, bis der weissliche käsige Niederschlag feinkörnig und gelb geworden ist und sich rasch zu Boden setzt, so dass alle Vorgänge in der noch heissen Flüssigkeit seitlich gut beobachtet werden können, lange bevor die feineren Reste des Niederschlages, die wie Schneeflocken in klarer Winterluft in der Flüssigkeit wirbeln, niedergefallen sind. Nach jeder weiteren Fällung, schliesslich jeweils nur mit 3 Tropfen Titrierflüssigkeit, durch welche noch länger bleibende Wolken in der genügend geklärten Flüssigkeit entstehen, muss stark crhitzt werden, event. nach Zusatz kleiner Leimmengen und so abwechselnd fortgefahren werden, bis bei einer Prüfung der noch heissen Flüssigkeit keine schwache, anfangs stärker werdende, später verschwindende Wolke mehr erscheint.

Wohl zu unterscheiden von dieser Reaktion sind die unter einzelnen nicht normalen Verhältnissen vorkommenden, bei denen die Fällung nicht wolken- oder rauchartig entsteht, anwächst und verschwindet, sondern anfangs sehr stark, fadenförmig oder mässig entsteht, sehr bald aber sich zu rasch verschwindenden Fasern auflöst.

Hatte man etwas mehr Molybdat hinzugegeben, als dem Gehalt an Phosphorsäure entspricht, also "übertitriert", ohne die Endreaktion beobachtet zu haben, so kann man 1 ccm neutraler Phosphorsäurelösung (1 ccm soll gleichwertig sein = 1 ccm Molybdatlösung) zusetzen und zu Ende titrieren, ohne dass ein Fehler entsteht, falls der Molybdattiberschuss nur gering und vorher nicht zu stark erhitzt war. Die der zugesetzten Phosphorsäurelösung entsprechenden ccm Molybdat-Lösungen sind dann natürlich abzuziehen, ebenso wie das letzte Zehntel com derselben, durch welches keine Reaktion mehr entstand. Bei stärkerer "Übertitrierung" oder zu hoher Erhitzung durch häufigeres Kochen ist es für den Ungeübten besser, eine neue Probe in Angriff zu nehmen. Die vortitrierten Lösungen können vorteilhaft sofort nach dem Erhitzen mit der dem annähernd gefundenen Phosphorsäuregehalt entsprechenden Molybdatmenge versetzt werden. Hat sich eine undurchsichtige Schicht an die Wände des Glases gesetzt, wie das zuweilen bei der Verwendung von frisch bereitetem Leim oder bei Knochenmehlen geschieht, so reibt man das Glas ohne Mühe mit einem Kautschukwischer klar und spült denselben mit Wasser ab. Es ist genau darauf zu achten, dass vor der Endreaktion wiederholt kleinere Mengen der Leimlösung I. d 2 zugefügt werden und dass die Endreaktion immer in der kurz vorher bis zum Kochen erhitzten Flüssigkeit nach genügendem Absitzen des Niederschlages beobachtet wird.

Da die in der neutralisierten Phosphorsäurelösung notwendig zuzufügende Salpetersäure das Resultat durch Mehrverbrauch von Molybdatlösung beeinflusst, so muss deren Menge Berücksichtigung finden. Die unter 1 c angegebene Stärke der Salpetersäure ist

so gewählt oder jeweils zu bestimmen, dass je 1 ccm derselben eine Erhöhung des Resultates um 0,1 ccm Molybdatlösung zur Folge hat. Es sind demnach von der gefundenen Anzahl ccm bei Verwendung von 15 bezw. 25 ccm Säure 1,5 bezw. 2,5 ccm Molybdatlösung in Abzug zu bringen. Um wenigstens für die gewöhnlichen Arbeiten die Rechnung zu erleichtern, empfiehlt es sich, die Bürette 1,5 bezw. 2,5 ccm über 0 mit Marken zu versehen und die Flüssigkeit vor Beginn der Titration auf die dem Säurezusatz entsprechende Marke über 0 aufzufüllen. Ob die zu verwendende Salpetersäure den erwähnten Wirkungswert gegenüber Molybdatlösung hat, ist bei Bereitung derselben jedesmal genau festzustellen. Man titriert entweder je 25 ccm einer Phosphatlösung einmal nach Zusatz von 15 ccm, ein andermal nach Zusatz von 25 ccm Salpetersäure. Der Mehrverbrauch an Molybdatlösung wurde also durch 10 ccm Salpetersäure bewirkt und soll möglichst genau 1 ccm Molybdatlösung betragen, oder man titriert zunächst 25 ccm einer nicht zu konzentrierten Phosphorsäurelösung mit 15 ccm Salpetersäure vollständig fertig und notiert das Resultat. Dann fügt man von der gleichen Phosphorsäurelösung nochmals 25 ccm hinzu und titriert wieder zu Ende, Die Differenz der Resultate beider Bestimmungen wurde durch 15 ccm Salpetersäure bewirkt und deren Wirkungswert ist dadurch gegeben.

Obwohl es dem Geübten möglich ist, noch Lösungen, die nur ca. 5 mg Phosphorsäure enthalten, unter gewöhnlichen Verhältnissen fertig zu titrieren, empfiehlt es sich doch, geringe Phosphorsäuremengen, wie sie oft in stark mit anderen Substanzen verunreinigten Lösungen vorkommen, in folgender Weise zu bestimmen:

Entweder wird der neutralisierten, Phosphorsäure enthaltenden, auf etwa 20 ccm eingeengten Lösung eine andere genau fertig titrierte Flüssigkeit zugefügt, worauf man wieder wie gewöhnlich die Bestimmung zu Ende führt; die verbrauchten ccm mit dem Faktor für Phosphorsäure multipliziert geben direkt ohne Abzug den Phosphorsäuregehalt an; bei der Notierung des Mehrverbrauches ist der Überschuss an Molybdatlösung, welcher zur Konstatierung der beendeten Beaktion der ersten Bestimmung zugefügt war (0,05—0,1 ccm), weil ebenfalls wirksam, nicht zu vergessen. Oder man fügt der phosphorsäurearmen Flüssigkeit 25 ccm einer genau bestimmten Natriumphosphatlösung zu und bringt vom Gesamtresultat den Prozentgehalt der letztern in Abzug, so z. B. bei Boden- und ähnlichen Lösungen, aus denen jeweils durch Erhitzen mit Schwefelsäure der grössere Teil des Kalkes und alle Kieselsäure entfernt wurde.

Andere Einzelheiten müssen einer ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten bleiben. Die Lösungen dürfen keine organischen Säuren (die Zerstörung derselben siehe unter 1), keine grösseren Mengen Kieselsäure oder Arsensäure enthalten, deren Anwesenheit sich durch starke Trübung der titrierten Flüssigkeit anzeigt. (Kleinere Mengen hindern nicht wesentlich, oder lassen sich durch Zusatz von 25 ccm Salpetersäure unschädlich machen.) Ein besonderer Vorteil ist es ausserdem, dass sich einzelne Fehler bei der Vorbereitung schon während der Titration erkennen lassen. Hatte man Säure oder Ammonnitrat vergessen zuzufügen, so entsteht im ersten Fall gar kein Niederschlag, im zweiten Fall erhält man statt des gelben käsigen Niederschlages eine zusammenklebende Masse, ebenso wie bei Anwesenheit grösserer Mengen Kiesel- und Arsensäure. Ist die Molybdatlösung phosphorsäurehaltig oder enthält die Substanz Pyrophosphorsäure, dann ziehen sich die Reaktionen gleicher Stärke sehr in die Länge bezw. hören gar nicht auf. Pyrophosphorsäure soll daher vorher in Orthophosphorsäure übergeführt werden, was während der Titration selbst infolge Einwirkung der Salpetersäure nur langsam geschieht.

4. Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure.

Eine Titration der Phosphorsäure mit Molybdat direkt in der organische Säuren enthaltenden Lösung ist nicht möglich, es müssen jene daher vorerst zerstört werden. Dies geschieht sehr leicht in folgender Weise:

a) Bei Thomasmehlen: 150 ccm der nach Wagner bereiteten Lösung der citratlöslichen Phosphorsäure werden in einem 300 ccm-Kölbehen mit etwa 25-30 ccm Salpetersäure und ca. 5 g Ammonnitrat versetzt und schwach erwärmt. Es entsteht noch vor Beginn des Kochens der Flüssigkeit unter Gelbfärbung derselben eine heftige Gasentwicklung, welche bis zur vollendeten Zerstörung der Citronensäure anhält. Man erhitzt

nun so lange weiter, bis die von organischen Stoffen befreite, entfärbte Flüssigkeit bis auf etwa 10 ccm verdunstet ist (wobei sich gewöhnlich Kieselsäure ausscheidet) und prüft der Sicherheit wegen event. mit wenig Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rötung oder Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Nun fügt man vorsichtig ca. 12 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und kocht dann kurze Zeit bis zum Verschwinden roter Dämpfe. Die erkaltete Flüssigkeit füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut um, lässt den Niederschlag längere Zeit absitzen oder filtriert und verwendet 100 ccm der Lösung = 0.5 g Substanz zur Titration nach Vorschrift 3.

b) In Superphosphaten und andern Düngemitteln. Die leichte Zersetzbarkeit der Citronensäure etc. durch Salpetersäure in angegebener Weise findet nur statt, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, falls die Lösung Vanadinsäure enthält; sie wird noch gefördert durch gleichzeitige Anwesenheit von Eisen- und Mangansalzen, wie solche Mischung zufällig sich im Thomasmehl findet. Aus diesem Grunde muss allen eitrathaltigen P₂O₅-Lösungen andern Ursprungs zur Zersetzung der Citronensäure ausser Salpetersäure noch Vanadinsäure und zwar etwa 0,02—0,04 g, sowie etwas Eisen- und Mangansalz zugefügt werden. Die vollständige Zersetzung der organischen Stoffe prüft man wiederum mittelst kleiner Mengen Kaliumpermanganat. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben.

5. Bestimmung der an Eisenoxyd + Thonerde gebundenen Phosphorsäure.

(Vergl. unter "Mineralphosphate c. präcipitierte Phosphate" S. 168.)

C. Kalibestimmung.

Zur Bestimmung des Kalis in Düngerlösungen muss erst die Schwefelsäure und Phosphorsäure entfernt werden. Die salzsaure, kalihaltige Lösung wird dieserhalb zum Kochen erhitzt, zunächst behufs Abscheidung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum versetzt, erkalten und absetzen gelassen, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird erhitzt, bei viel vorhandener Phosphorsäure mit Eisenchlorid versetzt, ammoniakalisch gemacht und so lange mit Ammonkarbonatlösung versetzt, als eine Fällung entsteht. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird filtriert, ausgewaschen und das Filtrat nebst Waschwasser in Ermangelung von grossen geräumigen Platinschalen in einer gut glasierten Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die so erhaltenen Ammon- und Alikalisalze werden so gut als möglich mit einem Platinspatel in eine Platinschale gebracht, durch vorsichtiges Glühen die Ammonsalze verjagt und die noch in der Porzellanschale befindlichen Reste mit Wasser quantitativ in die Platinschale gespült. Man setzt eine entsprechende Menge (1-2 g) reine kalifreie Oxalsäure hinzu und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Sodann erhitzt man über freier Flamme zuerst vorsichtig, später längere Zeit bis zur Rotglut, um einerseits alle organischen Stoffe zu entfernen, andererseits die Alkalien und alkalischen Erden in kohlensaure Salze überzuführen.

Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, filtriert, das Filtrat nochmals mit Oxalsäure zur Trockne verdampft und geglüht.

Alsdann nimmt man mit heissem Wasser auf, filtriert, wäscht aus, kocht und filtriert, wenn eine Trübung entsteht, nochmals, setzt zum Filtrat einige Tropfen Salzsäure und eine genügende Menge Platinchlorid zu und verdampft im Wasserbade in einer möglichst ammoniakfreien Atmosphäre zur Trockne. Der trockne Rückstand darf nicht mehr nach Salzsäuregas riechen. Man befeuchtet denselben mit einigen Tropfen Wasser, setzt Äther-Alkohol (1:3) zu und filtriert durch ein vorher bei 105—110° getrocknetes und gewogenes Filter. Wenn das Kaliumplatinchlorid genügend ausgewaschen ist, d. h. der Äther-Alkohol nicht mehr gelblich,

sondern farblos abläuft, verdunstet man den am Filter adhärierenden Äther-Alkohol zunächst bei mässiger Temperatur, 1) trocknet dann bis zur Konstanz des Gewichtes im Trockenschrank bei 105—110 0 und berechnet aus dem Kaliumplatinchlorid durch Multiplikation mit 0,307 das Chlorkalium oder durch Multiplikation mit 0,194 das Kali.

Das Kaliumplatinchlorid kann anstatt auf einem gewogenen Filter auch im Gooch schen Tiegel gesammelt und gewogen werden; indem man nachher das Kaliumplatinchlorid mit heissem Wasser auswäscht und den Tiegel zurückwiegt, erhält man das vorhanden gewesene Kaliumplatinchlorid.

Fassbänder empfiehlt das durch Reduktion mit ameisensaurem Natrium aus dem Kaliumplatinchlorid erhaltene Platin zu wägen.

J. H. Vogel und H. Häffke²) versetzen nach dem Eindampfen von 50 ccm der wässerigen Lösung = 1 g Substanz zur Abscheidung von Kalk und Magnesia mit 20 ccm neutralem kohlensaurem Ammon, filtrieren nach 12 stündigem Stehen, waschen mit 10-15 ccm des Fällungsmittels aus und dampfen das Filtrat nach Zusatz von sehr wenig konzentrierter Schwefelsäure zur Trockne ein. Aus dem Trockenrückstand werden die Ammonsalze durch Glühen vertrieben; der Rückstand wird mit heissem Wasser aufgenommen und durch ein kleines Filter in eine gut glasierte, glatte Porzellanschale filtriert. Das Filtrat wird nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure mit Wasserstoffplatinchlorid verdampft, bis die zähflüssige Masse beim Erkalten erstarrt und nicht mehr nach Salzsäure riecht. Nach dem völligen Erkalten wird die Krystallmasse mit 20-25 ccm eines Gemisches von 2 Teilen absolutem Alkohol und 1 Teil Äther übergossen, mit Hilfe eines kleinen Achatpistills fein zerrieben und nach 15 Minuten langem Stehen filtriert. Zur Filtration dienen gut glasierte Porzellantiegel mit Siebboden nach Gooch, welche ein Asbestfilter haben. Der Niederschlag wird mit Ätheralkohol ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, dann getrocknet und das Kaliumplatinchlorid im Wasserstoffstrom reduciert. Durch Auswaschen mit heissem Wasser wird das vorhandene Natriumsulfat und Chlorkalium entfernt und das reducierte Platin bleibt zurück, welches nach dem Trocknen und Glühen gewogen werden kann.

Diese Methode eignet sich sehr gut zur Bestimmung des Kalis in organischen Stoffen, indem dazu die nach der Kjeldahl-Methode erhaltene schwefelsaure Lösung verwendet wird; es werden so die bei der Veraschung unvermeidlichen Verluste an Kali vermieden.

Besondere Vorschriften für die Untersuchung der einzelnen Düngemittel.

Die Vorbereitung der Proben im Laboratorium.

Nach den Vereinbarungen des Verbandes landw. Versuchs-Stationen i. D. R. gelten folgende Vorschriften:

1. Trockne Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln sind nur ausnahmsweise abzusieben und zwar nur in den Fällen, in denen die Natur des Düngemittels eine gründliche Mischung durch einfaches Zusammenreiben nicht zulässt.

¹⁾ Man darf das feuchte Filter nicht sofort bei 105—110° trocknen, weil durch den noch vorhandenen Äther-Alkohol Kaliumplatinchlorid reduciert wird und sich unter Umständen das Filter wegen teilweiser Verkohlung schwarz färbt.

²⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1896, Bd. 47, S. 97.

- 2. Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung zu beschränken.
- 3. Bei Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen. Die eine Hälfte der Probe wird zur Analyse vorbereitet, die Restprobe in dichtschliessenden Gläsern in einem kühlen Raume ein Vierteljahr aufbewahrt, falls nicht durch besondere Verträge mit dem Lieferanten oder sonstige Bestimmungen etwas anderes festgesetzt ist.
- 4. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweis der Identität der Wassergehalt bei 105-110 bestimmt werden. Bei Proben, welche während des Trocknens Ammoniak in irgend welcher Form verlieren können, ist dieses ausserdem zu bestimmen.
- 5. Es ist dahin zu wirken, dass, soweit es sich um die Feststellung des Gehaltes bei der Kontrolle handelt, dem untersuchenden Chemiker nur sorgfältig entnommene, in dicht schliessende Glasgefässe verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 250-500 g übersandt werden.
- 6. Das Gewicht der eingesendeten Proben ist in den Untersuchungsattesten anzugeben.
- 7. Bei Stoffen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, wird sowohl in der feinen, wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat auf den Wassergehalt der ursprünglichen Probe Substanz umgerechnet.

Untersuchung der einzelnen Düngemittel.

Für die Untersuchung der einzelnen Düngersorten ist noch das Folgende besonders zu bemerken:

I. Blutmehl, Ledermehl, Wolle, Wollstaub, Haare, Hornmehl, Fleischdüngemehl, Fischguano.

1. Stickstoff.

1,0-1,5 g Substanz werden nach Kjeldahl (S. 133) verbrannt.

Wenn die Substanz nicht von gleichartiger Beschaffenheit ist, z. B. aus gröberen und feineren oder schwereren und leichteren Teilen besteht, wie es oft bei diesen Düngemitteln der Fall ist, und somit durch 1-1,5 g keine gute Mittelprobe erzielt werden kann, verfährt man zweckmässig wie folgt: 1) 10-15 g der thunlichst fein gepulverten und sorgfältig gemischten Probe werden mit 150 ccm des Schwefelsäuregemisches in Porzellanschalen so lange unter Umrühren mit dem Glasstabe auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich alles zu einem flüssigen Brei gelöst hat; darauf giesst man die Lösung in ein 200 ccm fassendes Kölbchen, verwendet etwa 50 ccm der Schwefelsäure zum Nachspülen der Schale, lässt erkalten und füllt auf 200 ccm auf. Nach hinreichendem Umschütteln und Mischen werden von der Lösung 20 ccm entsprechend 1,0 oder 1,5 g Substanz abgemessen und in einen Kolben zur weiteren vorschriftsmässigen Zerstörung der organischen Stoffe gegeben. Wenn die Substanz nicht völlig flüssig werden sollte, sondern breiartig bleibt, so verfährt man, wie unter Stallmist S. 127, b angegeben ist. Man kann, wie Hess²) angiebt, auch 5-10 g Substanz nach Kjeldahl verbrennen, 3) die Lösung

¹⁾ Nach Verfasser, Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, Heft 22.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, 75.

³) Die vollständige Verbrennung so grosser Mengen Substanz ist aber sehr langwierig.

auf 500 ccm auffüllen, in 200 ccm den Stickstoff durch Abdestillieren mit Natronlauge bestimmen.

2. Phosphorsaure.

2,5—5.0 g Substanz werden mit etwa dem 4 fachen Gewichte eines sehr fein zerriebenen Gemenges von 1 Gewichtsteil Kalisalpeter und 2 Gewichtsteilen trocknem kohlensaurem Natrium gemengt und das Gemenge anfangs gelinde, dann langsam steigernd bis zur Rotglut und zuletzt zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in salpetersäurehaltigem Wasser, bringt die Flüssigkeit in einer Porzellanschale zur Trockne, um die Kieselsäure abzuscheiden, nimmt den Rückstand mit salpetersäurehaltigem Wasser auf, filtriert und fällt mit etwa 100 ccm Molybdänlösung (siehe weiter Phosphorsäurebestimmung S. 143).

Hess fällt die Phosphorsäure in 50 ccm des Filtrates seiner Lösung nach der Citratmethode, wobei jedoch ja zu beachten ist, dass die zu verwendete Schwefelsäure arsenfrei ist, weil sonst durch Mitfällung von arsensaurem Ammon-Magnesium zu hohe Resultate erhalten werden.

Bei Fleischdüngemehl und Fischguano kann die Phosphorsäure auch wie bei Knochenmehl (siehe unten) bestimmt werden.

8. Asche, Sand und Feuchtigkeit.

(Wie "Knochenmehl" vergl. unten.)

II. Knochenmehl.

1. Stickstoff.

1-1,5 g Substanz werden nach Kjeldahl verbrannt.

Bei sehr grobkörnigem Knochenmehl, z. B. bei rohem und stark haarehaltigem Mehl, verfährt man, wie vorstehend bei Blutmehl, Hornmehl etc. S. 153 angegeben ist.

2. Asche und Sand.

5 g Substanz werden verascht und darauf gewogen. Die Asche wird mit Salz- oder Salpetersäure längere Zeit (etwa ½ Stunde) zum Sieden erhitzt, in einen 500 ccm fassenden Kolben filtriert, der Rückstand (Sand, Thon) gut ausgewaschen und wenn dessen Bestimmung notwendig ist, geglüht, gewogen und als Sand + Thon in Rechnung gebracht.

8. Phosphorsaure.

Das Aufschliessen wird in der Weise bewirkt, dass man entweder 5 g Knochenmehl in 50 ccm Königswasser (3 Teile Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht und 1 Teil Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewicht) oder vorsichtig in einem Gemisch von 20 ccm Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht und 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure von 1,84 specifischem Gewicht durch $^{1}/_{2}$ stündiges Kochen löst, auf 500 ccm auffüllt und hiervon 50 ccm zur Fällung verwendet.

Die Zerstörung der organischen Stoffe kann ferner auch durch Salzsäure und chlorsaures Kalium geschehen oder endlich durch Zusammenschmelzen mit einem Gemisch von Kaliumnitrat und Natriumkarbonat (im Verhältnis wie 1:2), wie bei Blutmehl, Hornmehl etc. (s. oben). Fermentierte Knochenmehle müssen unter allen Umständen auf diese Weise aufgeschlossen bezw. gelöst werden.

4. Feuchtigkeit.

5 g Substanz werden bei 100-110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Knochenmehl.

155

5. Haut- und hornartige Stoffe.

Von dem gemahlenen, durch ein 1 mm-Sieb geschlagenen, sorgfältig gemischten Knochenmehle werden 10 g entweder in einen Cylinder (von 100—200 ccm Inhalt) mit Ausguss, der vorher gut bis zur Hälfte mit Chloroform gefüllt ist, geschüttelt, dann bis nahe an den Ausguss mit Chloroform gefüllt, das Ganze mehrmals durchgeschüttelt, hingestellt, bis die Chloroformschicht zwischen Bodensatz und Schwimmendem hinreichend klar geworden ist, und das oben Aufschwimmende durch raschen Guss auf ein trocknes Filter gebracht und abtropfen gelassen. Oder man füllt einen Scheidetrichter (von 200 ccm Inhalt) mit weiter Durchbohrung zur Hälfte mit Chloroform, füllt 10 g Knochenmehl ein, dann fast voll mit Chloroform, schüttelt durch, lässt wie vorhin absetzen, dann den specifisch schweren Teil des Knochenmehles nebst der klaren Schicht abfliessen und bringt wie vorhin die schwimmenden Teile auf ein trocknes Filter. Nachdem das Chloroform abgetropft ist, wird das Filter bei 90—100° getrocknet, der Rückstand in eine Schale gebracht und gewogen.

A. Stutzer empfiehlt, die oben aufschwimmende Schicht in dem Scheidetrichter, wenn der Bodensatz bis nahe an diese abgelassen ist, erst mit Alkohol zu übergiessen, diesen langsam durch den Glashahn abtropfen zu lassen und den Rückstand in eine tarierte Glasschale zu spülen, bei 100 ° zu trocknen und zu wägen. Die trockne Glasschale soll keinen gelben Fettrand zeigen.

Da die Knochen indes jetzt allgemein stark entfettet werden, so dürfte diese Vorsicht kaum notwendig sein.

6. Feinheit.

Für die Qualität des Knochenmehles ist auch der Feinheitsgrad massgebend, denn je feiner dasselbe gepulvert ist, desto rascher dürfte seine Wirkung sein, wenngleich in einigen Gegenden eine grobkörnige Waare vorgezogen wird. Über die Bestimmung des Feinheitsgrades sind bis jetzt keine Vereinbarungen getroffen.

Man kann sich aber zu dem Zweck der in agrikultur-chemischen Laboratorien viel verbreiteten Siebe bedienen, von denen No. I der Siebe auf 1 qcm 1089, No. II — 484 und No. III = 256 Maschen hat; bei No. I kommen daher auf I qmm — 11, bei No. II = 5, bei No. III — 2,5 Maschen; der Rest, welcher auf dem Siebe No. III zurückbleibt, wird als Mehl No. IV bezeichnet.

Für eine derartige Prüfung auf Feinheit verwendet man 50 oder 100 g Knochenmehl.

7. Was ist Knochenmehl?

Über diese Frage hat der Verband deutscher Versuchs-Stationen am 16. September 1889 in Speyer beraten; ein Teil der Versuchs-Stations-Vorsteher einigte sich zu folgender Erklärung: 1)

"Als Knochenmehl ist nur dasjenige Mehl zu verzeichnen, welches aus fabrikmässig gereinigten Knochen oder Teilen derselben ohne jeden auderweitigen Zusatz und unter Entnahme von Fett und Leim hergestellt ist."

"Unter fabrikmässiger Reinigung ist zu verstehen das sorgfältige Aussortieren der Knochen von Hufen, Klauen, Hörnen und anderen Hornteilen, Wolle, sowie anderen Beimengungen nicht tierischen Ursprungs."

Ein anderer Teil wünschte auf Vorschlag G. Kühn's den letzteren Satz noch dahin erweitert zu sehen, dass unter fabrikmässiger Reinigung nicht bloss die sorgfältige Aussortierung von Hufen, Klauen, Hörnern und anderen Hornteilen, Wolle, sowie anderen Beimengungen nicht tierischen Ursprungs, "sondern auch die weitere Behandlung der Knochen verstanden werde, soweit sie dazu dient, dieselben für die Fabrikation von Leim bezw. Knochenkohle vorzubereiten".

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1890, Bd. 37, S. 28.

Eine Einigung ist hierin bisher nicht erzielt worden.

Für die Bezeichnung der einzelnen Sorten Knochenmehle dürften folgende Bestimmungen geeignet sein:

- 1. Knochenmehle, welche $4-5.3\,^{\circ}/_{0}$ Stickstoff und $19-22\,^{\circ}/_{0}$ Phosphorsäure enthalten und in welchen sich nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren ein Verhältnis von $N: P_{2}O_{5}$ wie 1:4 bis 5.5 herausstellt, werden als Normalknochenmehle oder als Knochenmehl No. O bezeichnet.
- 2. Knochenmehle, welche $3-4^{\circ}/_{0}$ Stickstoff und $21-25^{\circ}/_{0}$ Phosphorsäure enthalten und in welchen sich nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren ein Verhältnis von $N: P_{2}O_{3}$ wie 1:5.5 bis 8.5 herausstellt, heissen einfach "Knochenmehl".
- 3. Knochenmehle, welche 1—3 $^{0}/_{0}$ Stickstoff und 24—30 $^{0}/_{0}$ Phosphorsäure enthalten und in welchen sich nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren ein Verhältnis von N: $P_{2}O_{0} = 1:8,5$ bis 30 1) herausstellt, führen die Bezeichnung "entleimte Knochenmehle".
- 4. Nur solche Knochenmehle dürfen als "rohe Knochenmehle" bezeichnet werden, welche durch Zerkleinern von rohen Knochen gewonnen sind.
- 5. Düngemehle, welche nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren weniger als $1^{0}/_{0}$ Stickstoff in Form von Knochenleimstickstoff enthalten, und in welchen sich ein höheres Verhältnis von $N: P_{2}O_{5}$ wie 1:30 herausstellt, dürfen nicht mehr die Bezeichnung "Knochenmehl", sondern höchstens die von "gemischten Düngemehlen" führen.

Ausgenommen von diesen Bestimmungen ist das bei der Fleischextraktfabrikation gewonnene Düngemehl, welches durch die Bezeichnung "Fleichknochenmehl" oder "Fleischdungemehl" hinreichend von dem eigentlichen Knochenmehl in vorstehendem Sinne unterschieden wird.

III: Peruguano.

a) Roher Peruguano.

1. Gesamtstickstoff.

Am besten werden 1,0-1,5 g Substanz nach der Jodlbaur-Kjeldahl'schen (S. 135, No. 2a) oder auch nach der Förster-Kjeldahl'schen Methode (S. 135, No. 2b) verbrannt.

2. Ammoniakstickstoff.

Der als freies Ammoniak oder in Form von Ammoniaksalz vorhandene Stickstoff wird in 100 bezw. 200 ccm einer Lösung von 10 g gut zerriebenem Guano in 1 l durch Destillation mit gebrannter, möglichst kohlensäurefreier Magnesia bestimmt. (S. 136.)

8. Salpetersäure-Stickstoff.

Soll dieser bestimmt werden, so setzt man zu der Substanz, welche zur Ammoniakbestimmung gedient hat, nachdem alles Ammoniak abdestilliert worden ist, in denselben Destillationskolben unter Verdünnen mit Wasser etwa 20 g Kalikydrat nnd soviel Kaliumpermanganat, dass die Flüssigkeit nach dem Erhitzen bis zum Kochen deutlich blau erscheint, kocht noch eine Zeit lang, lässt dann erkalten, bringt nach dem Erkalten das Volumen auf ca. 100 ccm, setzt 75 ccm Spiritus und je 8—10 g Zink- und Eisenstaub zu und verfährt weiter unter Vorlegung neuer Schwefelsäure, wie S. 139, No. 2 angegeben ist.

Auch kann man den Salpetersäure-Stickstoff nach der Schlösing-Wagner'schen Methode bestimmen, indem man die von Ammoniak befreite Lösung bis auf ein kleines Volumen konzentriert und nach S. 138, No. 1 behandelt. Die Differenz zwischen Gesamt-Stickstoff und Ammoniak + Salpetersäure-Stickstoff giebt den organischen Stickstoff.

¹⁾ Vielleicht auch nur 8-25.

4. Phosphorsaure.

a) Wasserlösliche Phosphorsäure.

Diese wird wie bei "Superphosphat" bestimmt (siehe weiter unten S. 171).

B) Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure.

Dazu werden 5 g Guano in einem 1,4 l-Kölbchen mit 20—25 ccm Salpetersäure und 2—3 ccm Salzsäure 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt.

Oder man schliesst 1—2 g. Guano mit dem 4 fachen Gewichte eines Gemisches von 2 Teilen wasserfreiem Natriumkarbonat und 1 Teil Kaliumnitrat, wie S. 154, No. 2 oben beschrieben, auf oder man verfährt wie bei Knochenmehl S. 154, No. 3 unten.

Weniger empfehlenswert ist die Methode, 5 g Guano mit konzentrierter Natriumkarbonatlösung in einer Platinschale einzutrocknen, zu veraschen und in einem aliquoten Teil der salpetersauren Lösung die Phosphorsäure zu bestimmen.

5. Kali.

Zu diesem Zwecke verascht man 5 g Substanz, löst dann in Salzsäure, füllt auf 500 ccm auf und bestimmt in 100 ccm, wie bei Kalibestimmung (S. 151) angegeben, das Kali.

6. Oxalsäure.

a) Lösliche Oxalsäure. 10—20 g zerriebener roher Peruguano werden mit 1 l Wasser 2 Stunden in der Kälte digeriert, dann filtriert und vom Filtrat 100 ccm zur Bestimmung verwendet.

Man säuert zuerst mit Essigsäure stark an und fällt in der Siedhitze die Oxalsäure mit einer essigsauren Lösung von Chlorcalcium oder mit essigsaurem Calcium. Das abfiltrierte oxalsaure Calcium wird auf dem Gebläse bis zur Konstanz geglüht und als Calcium-oxyd gewogen; da auf diese Weise leicht Gips und Kalkphosphat mit niederfallen, so muss der erhaltene Kalk stets auf Schwefelsäure und Phosphorsäure geprüft werden. Zu diesem Zwecke löst man denselben in Salzsäure, teilt in zwei Hälften und fällt quantitativ die eine Hälfte mit Chlorbaryum, die andere, nachdem sie ammoniakalisch, dann salpetersauer gemacht worden ist, mit Molybdänlösung.

Es wird die dem gefundenen Baryumsulfat entsprechende Menge schwefelsaures Calcium (1 Teil BaSO₄ = 0,584 Teile CaSO₄) und die dem gefundenen pyrophosphorsauren Magnesium entsprechende Menge phosphorsaures Calcium (1 Teil Mg₂P₂O₇ = rund 1,4 Teile Ca₃P₂O₈) von dem Calciumoxyd in Abzug gebracht und aus dem Rest die wasserlösliche Oxalsäure berechnet (1 Teil CaO = 1,607 g $C_2H_2O_4$).

b) Gesamt-Oxalsäure. 5 g Guano werden mit 20 g kohlensaurem Natrium und etwa 200 ccm Wasser gekocht, die ganze Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Zusatz von Wasser auf 500 ccm gebracht, gemischt und durch ein trocknes Filter filtriert.

50 oder 100 ccm werden mit Essigsäure angesäuert und darin wie vorstehend die Oxalsäure bestimmt.

7. Feuchtigkeit.

Da beim Erwärmen des rohen Guano auf 110° auch Ammonsalze entweichen können, so wird das Wasser, wenn es sich um genaue Resultate handelt. in der Weise bestimmt, dass etwa 2 g Substanz in ein Porzellanschiffchen und dieses in eine in einem Luft- oder Wasserbade liegende Glasröhre gebracht werden, indem man das eine Ende der Glasröhre mit einem Kugelröhrchen, welches mit konz. Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstückchen enthält, das andere mit einem, 10 ccm titrierte Schwefelsäure enthaltenden Kugelapparat und diesen wieder mit einem Aspirator verbindet. Nach Beschickung des Apparates erhitzt man das Luftbad

auf 100—110 o und saugt langsam einen trockenen, ammoniakfreien Luftstrom durch. Nach etwa einstündigem Trocknen wägt man das Porzellanschiffchen mit der Substanz zurück, titriert das in der Vorlage aufgefangene Ammoniak und zieht das Gewicht des letzteren von dem Gesamtverluste ab.

8. Asche und Sand.

Asche und Sand werden wie bei Knochenmehl S. 154 bestimmt.

9. Priifung auf Echtheit.

Roher, natürlicher Peruguano kommt jetzt nur selten mehr im Handel vor. Die als solcher vertriebenen Marken I und II sind zum Teil, nämlich mit 10—15% Schwefelsäure von 60—62° Bé. aufgeschlossen und enthalten die Phosphorsäure in bis zur Hälfte wasserlöslichem Zustande.

Da ferner der Gehalt des Peruguanos besonders an Stickstoff immer mehr zurückgeht, so wird letzterer mitunter durch Zusatz von Salpeter oder sonstigen N-haltigen Stoffen erhöht.

Man sollte daher mit der Bezeichnung "Peruguano" nur solche Waare zulassen, welche ausser Schwefelsäure zum Aufschliessen keine irgend welche anderen Zusätze erhalten hat. Alle sonstigen künstlichen Mischungen sollten entweder als "gemischter Peruguano" oder als "Salpeter-Peruguano etc." von der echten unvermischten Waare unterschieden werden.

Für die Frage der Echtheit des Peruguanos kann dienen:

a) Die Prüfung auf Harnsäure; 1—2 g Guano mit Salpetersäure zur Trockue verdampft, liefern einen gelben oder ziegelroten Rückstand, der durch wenig Ammoniak schön purpurrot wird (Murexidprobe), durch nachherigen Zusatz von Kali- oder Natronlauge schön rötlich-blau.

Diese Reaktion gelingt wegen der rötlichen Färbung des Peruguanos nur in den seltensten Fällen gut. Besser, aber auch nicht immer zuverlässig, ist, 15—20 g Peruguano mit Kali- oder Natronlauge auszukochen, heiss zu filtrieren, das Filtrat mit Salz- oder Schwefelsäure zu versetzen und die nach 1—2 tägigem Stehen erhaltene Ausscheidung auf Harnsäure zu prüfen.

Für die quantitative Bestimmung der Harnsäure verfahren A. Stutzer und A. Karlowa¹) in folgender Weise:

1—2 g Substanz werden in einer Porzellanschale mit Wasser übergossen und das Wasser mit Salzsäure schwach angesäuert. Man verdunstet die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfernung der Salzsäure, übergiesst den Rückstand mit 100 ccm Wasser, in dem 3 g Piperazin gelöst sind, erwärmt die Flüssigkeit und hält sie ungefähr 1 Minute lang im Sieden. Nun wird filtriert, das Filtrat nach dem vollständigen Erkalten mit wenig Phenolphtalein und soviel Salzsäure versetzt, dass die alkalische Reaktion eben verschwunden ist. Dann giesst man 10 ccm einer 10% igen Salzsäure hinzu, rührt gut um und lässt die Flüssigkeit 12 Stunden stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle von Harnsäure werden auf einem Filter von bekanntem und möglichst geringem Stickstoffgehalt gesammelt und mit Wasser, welches 1% Salzsäure beigemengt enthält, ausgewaschen, bis die Gesamtmenge des Filtrates 200 ccm beträgt. Das Filter nebst Inhalt dient zur Bestimmung des Stickstoffs, aus welchem durch Multiplikation mit 2,994 die Menge der Harnsäure berechnet wird.

Da die Harnsäure in $1^{\circ}/_{0}$ Salzsäure in geringem Masse löslich ist, so wurde der Gehalt der obigen 200 ccm an Harnsäure ermittelt; derselbe beträgt rund 3 mg und ist diese Menge zu dem gefundenen Resultate zu addieren.

- b) Die Bestimmung des Kalis; echter Peruguano enthält 2—4°/0 Kali. Letzteres kann aber auch leicht künstlich zugesetzt werden.
- c) Die Besimmung der Oxalsäure; der Peruguano enthält um so mehr Oxalsäure, je mehr Stickstoff er enthält, nämlich bis 18% Oxalsäure bei 8—10% Stickstoff und mit letzterem entsprechend weniger.

¹⁾ Chem. Zeitung 1896, S. 721.

Wir fanden z. B. in 6 Sorten echten Peruguanos:

			I.	IL.	III.	IV.	V.	IV.
			°/o	º/o	°/0	°/o	υ/ ₀	º/o
Gesamt-Stickstoff .			8,13	7,86	7,26	5,96	6,01	3,33
Ammoniak-Stickstoff			6,53	6,30	5,77	3,63	3,06	2,06
Gesamt-Phosphorsäure			14,72	14,39	15,70	18,19	17,50	22,80
Kali			2,77	2,84	2,91	1,68	2,58	3,86
Gesamt-Oxalsäure .			18,13	19,23	16,40	10,29	7,96	0,82
Lösliche Oxalsäure .			7,31	7,98	4,86	3,57	2,43	0

Der Gehalt an Oxalsäure, die in einem entsprechenden Verhältnis zum Stickstoff stehen muss, bietet daher wohl den sichersten Anhaltspunkt zur Entscheidung der Echtheit eines Peruguanos, denn diese künstlich zuzusetzen, dürfte wohl nicht lohnen.

b) Aufgeschlossener Peruguano.

1. Stickstoff.

Der Gesamtstickstoff wie die einzelnen Stickstoffformen werden wie bei dem rohen Guano bestimmt. (S. 156.)

2. Lösliche Phosphorsäure.

Diese wird wie bei Superphosphat bestimmt. (S. 171.)

8. Kali und sonstige Bestandteile

werden wie bei rohem Peruguano (S. 157) bestimmt.

IV. Baker-, Malden-, Mejillones-Guano.

1. Stickstoff.

Diese Guanosorten enthalten nur mehr sehr wenig Stickstoff; falls er bestimmt werden soll, verfährt man ebenso wie bei Bestimmung des Peruguanos (S. 156),

2. Phosphorskure.

Dieselbe wird nach den unter rohem Peruguano (S. 157), bezw. wie bei Knochenmehl S. 154 angegebenen Methoden bestimmt.

8. Asche, Sand und Feuchtigkeit

werden wie bei Knochenmehl (S. 154) bestimmt.

V. Knochenkohle, Knochenasche u. s. w.

1. Phosphorsaure.

5 g fein zerriebene Substanz werden entweder wie bei Knochenmehl aufgeschlossen oder verascht (Knochenasche wird direkt gelöst), dann mit mässig konzentrierter Salzsäure ¹/₄ Stunde gekocht, zur Abscheidung etwaiger Kieselsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und filtriert.

Der Rückstand wird nach dem Auswaschen, wenn erforderlich, getrocknet, geglüht und gewogen; er ergiebt die vorhandene Sandinenge. Das Filtrat wird auf 500 ccm gebracht und 50 ccm davon zur Phosphorsäurebestimmung verwendet.

2. Feuchtigkeit.

Durch Trocknen von 5 g Substanz bei 105-110 bis zur Gewichtskonstanz

8. Kohlensäure und Ätzkalk.

Die Kohlensäure wird wie bei Boden (S. 17) oder wie bei Mergel (S. 98) in ca. 3 g bestimmt.

Sollte auch Ätzkalk zugegen sein, so feuchtet man eine zweite Probe im Tiegel mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat an, verdunstet die Feuchtigkeit unter Bedecken des Tiegels mit dem Deckel, wiederholt diese Operation mehrmals und erhitzt zuletzt vorsichtig etwas stärker, jedoch nicht bis zum Glühen, so dass von der Kohle nichts verbrennt. Hierauf wird nochmals die Kohlensäure bestimmt und aus der Differenz, welche man bei der ersten und zweiten Bestimmung findet, die vorhandene, der mehr gefundenen Kohlensäure entsprechende Menge Ätzkalk berechnet; 1 Teil $\mathrm{CO}_2 = 1,273$ Teile $\mathrm{Ca}\,\mathrm{O}$.

4. Schwefelsäure und Salzsäure.

Zur Untersuchung auf diese Bestandteile fällt man die verdünnte salpetersaure Lösung mit Baryumnitrat- bezw. Silbernitratlösung.

. VI. Thomasphosphatmehl.

1. Gesamt - Phosphorsaure.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in dem Thomasphosphatmehl werden 5 oder 10 g bald mit Salzsäure, bald mit Königswasser, bald mit Schwefelsäure aufgeschlossen.

Von dem Verbande landw. Versuchsstationen i. d. R. ist die Aufschliessung mit Schwefelsäure vereinbart.

- α) Aufschliessung mit Schwefelsäure. Dieselbe wird am besten nach dem Vorschlage von G. Loges¹) ausgeführt. 10 g Phosphatmehl werden in einem ¹/2 l-Kolben von hartem Kaliglase mit Wasser durchfeuchtet und mit 50 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Darauf erhitzt man die Masse entweder im Sand- oder Luftbade oder auch über grosser freier Flamme auf dem Drahtnetz, bis sich weisse Dämpfe entwickeln. Beim Erhitzen über freier Flamme vollzieht sich die Aufschliessung in ¹/4 Stunde. Man lässt erkalten, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und filtriert. Die filtrierte Flüssigkeit trübt sich nach längerer Zeit²) häufig durch sich ausscheidendes Calciumsulfat, das sich dann aber später in eitronensaurem Ammon wieder löst. Ohne darauf also Rücksicht zu nehmen, wird in 50 ccm dieser Lösung die Phosphorsäure bestimmt (vergl. S. 145 unter b).
- M. Märcker empflehlt folgendes an der Versuchsstation Halle gebräuchliches Verfahren:
- 10 g Thomasphosphatmehl werden in einer Porzellanschale mit wenig Wasser angefeuchtet, darauf mit ca. 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:1) und nach dem Erhärten der Masse, welches sehr schnell erfolgt, mit 50 ccm konz. Schwefelsäure versetzt; durch $^{1}/_{2}$ stündiges starkes Erhitzen des Gemisches auf dem Sandbade, wobei man einigemale durchrührt, ist die Masse vollständig aufgeschlossen. Dieselbe wird, wenn sie noch nicht vollständig erkaltet ist, mit 50—75 ccm Wasser verdünnt und dann in $^{1}/_{2}$ l-Kolben gespült; nach dem Abkühlen wird auf 500 ccm aufgefüllt, durch ein Filter von dichtem Filtrierpapier filtriert, von dem Filtrat 50 ccm = 1 g Substanz mit 100 ccm Citratlösung (nach Märcker, vergl. S. 145 unter b) versetzt, abgekühlt und nach Zusatz von 25 ccm Magnesiamixtur ausgerührt.

¹⁾ Repertorium f. anal. Chemie 1887, S. 85 u. Privat-Mitteilung.

²) Lässt man die sauren unfiltrierten Lösungen einige Stunden stehen, so geben dieselben leicht ganz klare Filtrate.

Die Aufschliessung des Thomasphosphatmehles mit Schwefelsäure hat den Vorteil, dass dadurch die Kieselsäure so gut wie vollständig und der Gips zum grössten Teil ausgeschieden wird, welche beide die spätere Fällung der Phosphorsäure (vergl. S. 146) beeinträchtigen können, 1) so dass man stets Lösungen von fast gleichem Gehalt an Gips und Thonerde erhält. Auf diese Weise fallen die Resultate für die nach der Citratmethode bestimmte Phosphorsäure gleichmässiger aus. Die freie Schwefelsäure ist nach R. Fresenius 2) ehne Einfluss auf die Bildung des Molybdänniederschlages, wenn die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt wird. Etwa vorhandenes Eisenoxydul wird durch die Salpetersäure der Molybdänlösung oxydiert. Das Aufschliessen mit Schwefelsäure hat aber den Nachteil, dass sich mitunter Gips unlöslich an den Gefässwandungen ansetzt, und dadurch, dass er Phosphatlösung einschliesst, fehlerhaft wirken kann.

Aus dem Grunde wird von vielen Seiten

β) die Aufschliessung mit Salzsäure vorgezogen. Hiernach werden 5 oder 10 g Phosphatmehl mit ca. 75 bezw. 150 ccm konzentrierter Salzsäure in einer Porzellanschale unter tüchtigem Durchrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand etwa ½ Stunde behufs Abscheidung der Kieselsäure im Luftbade — oder auch 1—2 Stunden im Wasserbade — erwärmt, mit salzsäurehaltigem Wasser in der Wärme aufgenommen, die Lösung einschl. unlöslichen Rückstand in einen 500 ccm-Kolben gespült, nach dem Abkühlen mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gemischt, durch ein trocknes Filter filtriert und hiervon 50 ccm nach der Citratmethode gefällt.

Eine vollständige und glatte Aufschliessung des Thomasphosphatmehles erreicht man auch durch Eindampfen mit Königswasser statt mit Salzsäure.

Indes wird hierdurch leicht etwas zu viel Phosphorsäure gefunden, weil der vorhandene Phosphor in Phosphorsäure übergeführt und mit bestimmt wird. Freilich geht auch ein Teil des Phosphors durch Aufschliessen mit Schwefelsäure und Salzsäure in Phosphorsäure über; für gewöhnlich sind die Differenzen jedoch nur gering und hat es keinen wesentlichen Einfluss, ob man mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Königswasser aufschliesst.

2. Citratiosliche Phosphorsaure.

Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen erfolgt nach der Methode von P. Wagner, welche nach den Beratungen des Düngerausschusses des Verbandes der Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche von P. Wagner in folgender Weise zusammengestellt worden ist.

Die Darstellung der Lösungen.

1. Konzentrierte Ammoniumcitratlösung. Die konzentrierte Ammoniumcitratlösung soll pro Liter genau enthalten: 150 g krystallisierte Citronensäure und 23 g Ammoniakstickstoff (27,93 g NH₃). Die Citronensäure ist genau abzuwiegen und der Ammoniakgehalt durch Analyse genau zu ermitteln. Eine Menge von 10 l Citratlösung dieser Zusammensetzung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

¹⁾ Die Beseitigung der Kieselsäure scheint nach einigen Versuchen nicht so notwendig zu sein.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 3, S. 451.

1500 g Citronensäure werden in ca. 2 l Wasser und 3500 ccm 8 prozentigem Ammoniak gelöst; die abgekühlte Lösung wird mit Wasser genau auf 8 l verdünnt, 25 ccm dieser Lösung werden auf 250 ccm verdünnt, 25 ccm dieser verdünnten Lösung mit ca. 3 g gebrannter Magnesia und 200 ccm Wasser versetzt und unter Vorlage von 40 ccm ½ Normal-Schwefelsäure abdestilliert.

Der gefundene Ammoniakstickstoff möge 20,0 ccm ¹/₄ Normal-Natronlauge entsprechen, mithin enthalten die 8 l konzentrierte Citratlösung:

$$\frac{20,0\times0,0035}{2,5}$$
 × 8000 = 224,0 g Ammoniakstickstoff.

Um also aus den 8 l Citratiösung, welche enthalten: 1500 g Citronensäure und 224,0 g Ammoniakstickstoff, 10 l Citratiösung herzustellen, welche enthalten sollen: 1500 g Citronensäure und 230 g Ammoniakstickstoff, sind den 8 l hinzuzufügen: 2 l Wasser, enthaltend 230 — 224 = 6 g Ammoniakstickstoff oder 7,3 g Ammoniak, oder 91 g 8 prozentigen Ammoniaks, oder 94 ccm Ammoniak von 0,967 specifischem Gewicht.

- 2. Verdünnte Ammonium citratlösung. 2 Volumenteile konzentrierter Ammonium citratlösung werden mit 3 Volumenteilen destilliertem Wasser verdünnt.
- 3. Molybdänlösung. Die Molybdänlösung kann nach folgenden beiden Vorschriften bereitet werden:

Vorschrift a. 125 g Molybdänsäure werden in einen Literkolben gebracht, mit ca. 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Zufügen von ca. 300 ccm 8 prozentigem Ammoniak gelöst. Die Lösung wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und in 1 l Salpetersäure von 1,19 specifischem Gewicht gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei ca. 35 o stehen gelassen und filtriert.

Vorschrift b. 150 g molybdänsaures Ammon werden in eine Literflasche gebracht und in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und in 1 l Salpetersäure von 1,19 specifischem Gewicht gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei ca. 35° stehen gelassen und filtriert.

4. Magnesiamixtur. 110 g krystallisiertes, reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden mit 700 ccm Ammoniakflüssigkeit (von $8\,^0/_0$ NH₂) und 1300 ccm Wasser übergossen. Nach mehrtagigem Stehen wird die Lösung filtriert.

Ausführung der Methode.

5 g Thomasphosphatmehl (unzerrieben und ungesiebt, also im Zustande der Untersuchungsprobe bezw. der Handelswaare) bringt man in eine Halb-Literflasche und füllt mit verdünnter Ammoniumcitratlösung, deren Temperatur 17,5° beträgt. bis zur Marke auf. Die Flasche wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen und ohne Verzug 30 Minuten lang in einen Rotierapparat gebracht, der sich 30 bis 40 mal in der Minute um seine Achse dreht.

Als Rotierapparat kann der von P. Wagner empfohlene Apparat, 1) der durch einen Heissluftmotor getrieben wird und sich leicht auf die richtige Um-

¹⁾ Zu beziehen von Ehrhardt und Metzger in Darmstadt.

drehungszeit regulieren lässt, oder der von K. Müller¹) eingerichtete Apparat²) dienen, welcher letztere sich noch leichter einstellen lässt und die nötige Umdrehungszeit automatisch anzeigt.

Nach vorschriftsmässiger Schüttelung wird die Mischung sofort durch Filtrierpapier bester Beschaffenheit filtriert.

50 ccm des Filtrats werden in ein Becherglas gebracht und mit 100 ccm nach Wagner's Vorschrift (S. 162) zubereiteter Molybdänlösung versetzt, das Becherglas wird in ein auf 80—95° erwärmtes Wasserbad gestellt, nach 10—15 Minuten herausgenommen und bei Zimmertemperatur erkalten gelassen. Alsdann wird filtriert, der gelbe Niederschlag mit 1 prozentiger Salpetersäure ausgewaschen und in ca. 100 ccm ungewärmtem 2 prozentigem Ammoniak gelöst. Die ammoniakalische Lösung wird unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren mit 15 ccm Magnesiamixtur versetzt, das Becherglas mit einer Glasscheibe bedeckt und ca. 2 Stunden zur Seite gestellt.

Das phosphorsaure Ammon-Magnesium wird dann (falls nicht der Gooch'schetiegel zur Anwendung kommt), auf einem Filter vom bekannten Aschengehalt gesammelt, mit 2 prozentigem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet, im Bunsenbrenner bis zur vollständigen Veraschung der Filterkohle (30—40 Minuten) und schliesslich noch 2 Minuten im Rössler'schen Ofen geglüht, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen.

Zu dieser Vorschrift ist ausdrücklich zu bemerken, dass nur dann übereinstimmende Resultate erzielt werden, wenn die vorstehende Vorschrift bis ins Einzelne genau befolgt wird, sowohl was Anzahl der Umdrehung des Schüttelapparates, Zeit der Schüttelung, Temperatur der Lösung und des Raumes, als auch die Filtration und Fällung der Phosphorsäure anbelangt.

Als eine Methode, welche bequemer als die Molybdänmethode auszuführen ist, empfiehlt Naumann folgende Methode zur Prüfung:

100 ccm des Filtrats der Citratlösung werden im Erlenmeyer-Kolben mit 30 ccm konzentrierter Salpetersäure auf offener Flamme bis ca. 20 ccm Flüssigkeit eingedampft, mit 25 ccm konzentrierter arsenfreier⁴) Schwefelsäure zur Abscheidung der Kieselsäure ca. zehn Minuten gekocht und in eine 250 ccm-Flasche gespült, filtriert, davon 100 ccm — 0,4 g nach der üblichen Citratmethode ausgefällt. der Niederschlag wird so schön krystallinisch, dass er sich sehr gut durch den Gooch'schen Tiegel filtrieren lässt.

O. Böttcher⁵) hat gefunden, dass man auch durch direkte Fällung nach der Citratmethode richtige Resultate erhält, wenn man den zuerst erhaltenen Niederschlag nach dem Glühen oder Trocknen wieder in Salzsäure löst, filtriert und die Lösung nochmals nach der Citratmethode fällt. Man kann aber auch diese zweite Fällung umgehen. O. Böttcher erhielt nämlich mit der Molybdänmethode vollständig übereinstimmende Ergebnisse, indem er 50 ccm der obigen, nach P. Wagner erhaltenen filtrierten Lösung der Thomasmehle alsbald mit 50 ccm gewöhnlicher Citratlösung (nach M. Märcker S. 144) und 25 ccm Magnesiamixtur (nach M. Märcker S. 145) versetzte, sofort 30 Minuten ausschüttelte und darauf sofort filtrierte.

¹⁾ Chem. Zeitung 1895, S. 2040.

²⁾ Zu beziehen von der Grossuhrenfabrik von F. A. Beyes in Hildesheim.

³) Die Lösung muss schnell und klar von statten gehen; anderenfalls ist die Bestimmung nochmals auszuführen.

⁴⁾ Vergl. G. Loges und R. Mühle, Chem. Zeitung 1896, Bd. 20, S. 984.

⁵) Ebendort 1897, Bd. 21, S. 168.

Das sofortige Ausschütteln oder Ausrühren nach dem Zusatz von Citratlösung und Magnesiamixtur und das sofortige Filtrieren nach dem Ausrühren scheinen hierbei von der grössten Wichtigkeit zu sein.

8. Kieselsäure, Mangan, Eisen, Kalk, Magnesia, Kohlensäure, Schwefel.

Die Kieselsäure wird durch Eindampfen mit Salzsäure bezw. Königswasser abgeschieden und kann nach Aufnehmen mit salzsäurehaltigem Wasser durch Abfiltrieren und Auswaschen des Rückstandes bestimmt werden. Ist auch Sand als Beimengung anzunehmen, so kocht man den gewogenen Rückstand mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und etwas Natronlauge aus und wägt nach dem Auswaschen den unlöslich gebliebenen Sand (vergl. S. 32, No. 2a).

Mangan, Eisen, Kalk und Magnesia werden in der salzsauren Lösung genau wie bei Boden (S. 26—29) bestimmt.

Das von H. Immendorf¹) vorgeschlagene Verfahren, behufs Bestimmung des Kalkes allein, diesen ohne Rücksicht auf Eisen und Phosphorsäure direkt in der schwach salzsauren Lösung mit oxalsaurem Ammon zu fällen, liefert keine zuverlässigen Resultate, weil der Niederschlag mehr oder weniger Mangan einschliesst. Für eine genaue Bestimmung des Kalkes muss vorher Eisen und Mangan nach S. 26 und 28 abgeschieden und der Kalk in der erhaltenen essigsauren Lösung mit oxalsaurem Ammon gefällt werden.

V. F. Hollemann²) verfährt bei der Kalkbestimmung in folgender Weise: 50 ccm (= 1 g Substanz) einer salzsauren Lösung werden stark eingeengt, mit 20 ccm neutraler Kaliumoxalatlösung (1:3) versetzt und auf dem Wasserbade unter Umrühren digeriert, bis der Niederschlag rein weiss erscheint und keine Klümpchen mehr enthält, welches meist nach 10 Minuten erreicht ist; man filtriert, wäscht mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat oxalsäurefrei ist, löst das Calciumoxalat in Salzsäure, engt diese Lösung auf 25 ccm ein, fügt 10 ccm Schwefelsäure (1:5) und 150 ccm 96 % igen Alkohol hinzu, filtriert nach 3 Stunden und wiegt den Kalk als Calciumsulfat.

Über die Bestimmung von etwa vorhandener Kohlensäure vergl. S. 17, über die des Schwefels S. 41.

4. Specifisches Gewicht.

Die einzelnen Thomasphosphatmehle unterscheiden sich nicht selten je nach dem Gehalt an metallischem Eisen durch ein verschiedenes specifisches Gewicht; dasselbe schwankt von 3,00—3,33. Die Ermittelung desselben kann wie bei "Cement" (S. 112) erfolgen. Loges³) schlägt folgendes Verfahren zur Ermittelung des Volumengewichtes vor:

20 g Thomasmehl werden in ein 50 ccm-Kölbchen gebracht, aus einer Bürette Alkohol hinzugegeben, geschüttelt, um anhaftende Luft zu entfernen und bis zur Marke aufgefüllt.

5. Feinmehl.

50 g Phosphatmehl werden in einem Sieb, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser beträgt und aus dem Drahtgewebe No. 100 von Amandus Kahl in Hamburg (glattes Gewebe) hergestellt ist, 15 Minuten lang mit der Hand oder einem geeigneten Schüttelwerk geschüttelt.

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1887, Bd. 34, S. 379.

²⁾ Chem. Zeitung 1892, Bd. 16, S. 1471.

³⁾ Privatmitteilung

Die Differenz: 50 g minus Gewicht des auf dem Sieh verbleibenden Rückstandes gieht den Feinmehlgehalt.

Als Schüttelwerke für Thomasmehl sind verschiedene in Vorschlag gebracht, so von M. Fleischer, 1) A. Stutzer 2) u. a. Wir bedienen uns in letzter Zeit mit Vorteil des von v. Weinzierl unter Anwendung anderer Siebe für Absieben von Kleeseide empfohlenen, hier abgebildeten Schüttelapparates, 3) mit dem man gleichzeitig 2 Proben sieben kann. Derselbe lässt sich bequem mittelst des sogenannten Nähmaschinen-Wassermotors statt mit der Hand treiben

Bei Bestimmung des Feinmehlgehaltes kommen durchweg recht erhebliche Differenzen vor. Sie liegen einerseits in der Ungleichheit des Siebes selbst das von einer und derselben Fabrik bezogene Drahtnetz weist Ungleichheiten auf oder verändert sich mit dem längeren Gebrauch, weshalb es öfters erneuert werden soll—, andererseits sind die Differenzen durch die Art des Siebens bedingt; bei Maschinenbetrieb und vertikaler Bewegung findet man durchweg einen höheren Gehalt an

Fig. 22. Schüttelwerk zur Bestimmung des Feinmehles des Thomasphosphatmehles.

Feinmehl als bei Handbetrieb und horizontaler Bewegung des Siebes. Differenzen von einigen Prozenten sind daher nicht auffallend und kaum vermeidbar.

Enthält ein Schlackenmehl gröbere (hirsekorngrosse) Schlackenstücke, so soll man diese nach M. Fleischer durch ein entsprechendes weiteres Sieb vorher absieben und getrennt in Rechnung bringen. Mitunter finden sich auch infolge eingedrungenen Wassers Klümpchen im Thomasphosphatmehl, welche durch leichtes Zerdrücken oder durch anhaltendes Sieben zu Staub zerfallen.

6. Nachweis von Verfälschungen des Thomasphosphatmohles.

Das Thomasphosphatmehl ist mehrfach, vorwiegend in England, mit Redonda-Phosphatmehl und Präcipitaten von Eisen- und Thonerde-Phosphaten verfälscht worden; auch hat man den Versuch gemacht, statt des Thomasmehles andere Mineralphosphate, so das Atlasphosphat, belgisches Phosphatmehl etc. in den Handel zu bringen. Die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung erhellt z. B. aus folgenden Zahlen:

¹⁾ Zu beziehen von Aug. Fr. Weiland in Bremen.

[&]quot;) , C. Gerhardt in Bonn.

B) . Lenoir und Forster in Wien IV, Waaggasse No. 5.

	•	Thomas- phosphatmehl	Redonda- phosphat	Atlas- phosphat								
Phosphorsäure		17,98	41,22	11,52								
Davon in verdünnter Essigsäure (1:2 Vol. Wasse	Davon in verdünnter Essigsäure (1:2 Vol. Wasser)											
löslich		8,25	Spur	1,33								
Eisenoxyd und Thonerde		17,10	28,72	12,80								
Kalk		47,58	0,26	17,74								
Davon löslich in verdünnter Essigsäure		37,31	Spur	2,62								
Wasser		0,15	23,94	8,99								
Specifisches Gewicht		3,317	2,481	2,551.								

Am sichersten zum Nachweis dieser Art Phosphate und auch der Präcipitate kann dienen:

- a) Der Wassergehalt. Thomasphosphatmehl enthält nur Spuren Wasser, die zur Verfälschung dienenden Phosphate dagegen nicht unbedeutende Mengen Wasser, welches grösstenteils schon bei 105—110° verflüchtigt wird. Zeigt daher ein fragliches Phosphatmehl durch Trocknen bei 105—110° mehrere Prozente Gewichtsverlust, so ist es verdächtig und einer weiteren Prüfung nach folgenden Verfahren zu unterwerfen.
- b) Das specifische Gewicht. Dasselbe ist bei Redonda- und Atlasphosphat, ebenso bei den Präcipitaten erheblich geringer als bei dem Thomasphosphatmehl, dessen specifisches Gewicht zwichen 3,00—3,33 zu liegen pflegt.

Bringt man daher in ähnlicher Weise wie bei der Bestimmung des Hornmehles im Knochenmehl nach S. 155, No. 5 die fraglichen Phosphatmehle in eine Flüssigkeit von 2,6—2,7 specifischem Gewicht, so findet eine Scheidung statt; das Thomasphosphatmehl setzt sich zu Boden, während die leichteren Mineralphosphate und Präcipitate sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln; letztere können dann abfiltriert und näher untersucht werden. Wendet man eine bestimmte Menge des fraglichen Thomasphosphatmehles an, sammelt den obenauf schwimmenden Teil auf einem Filter und wägt denselben nach dem Trocknen und schwachen Glühen, so lässt sich auch annähernd die Menge der Beimengung bestimmen.

Die geeignetste Scheidungsflüssigkeit für den Zweck ist nach M. Märcker das Bromoform, welches bei 14,5° ein specifisches Gewicht von 2,775 besitzt.

Nach Loges 1) ist Bromoform nur brauchbar zur Scheidung von Thonerdephosphaten, versagt aber bei den Verfälschungen mit Phosphoritmehlen, da deren specifisches Gewicht nahe an 3,0 liegt; deshalb ist die Anwendung einer Thoulet'schen Lösung (von wolframsaurem Kadmium) von 3,0 specifischem Gewicht empfehlenswerter.

Handelt es sich um mit Kohlenstaub gefärbte Phosphoritmehle, so genügt das Schütteln der Substanz mit Wasser, um Phosphoritmehl und Kohle zu trennen.

- c) Glühverlust. Derselbe wird nur in wenigen Fällen Aufschluss geben, da besonders längere Zeit den Witterungseinflüssen ausgesetzt gewesene Thomasmehle Karbonate enthalten.
- d) Fluor. Über Verfälschungen mit Phosphoritmehlen giebt auch der Nachweis von Fluor Aufschluss. Derselbe geschieht nach O. Böttcher²) in folgender Weise: 10--15 g Substanz werden in ein 10 cm hohes und 5--6 cm weites Becherglas gebracht, mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und darauf das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt, an dessen unterer Seite ein Tropfen Wasser hängt. Ist in dem Thomasmehl Phosphoritmehl vorhanden, dann bildet sich um

¹⁾ Privatmitteilung.

²⁾ Chem. Zeitung 1894, S. 565.

den Wassertropfen ein weisser, schneeartiger Rand. Nach 5—10 Minuten dauernder Einwirkung sieht man meistens auch nach Reinigung des Uhrglases die durch die Flusssäure bewirkte Ätzung. Allerdings wollen Werth und Wagner auch in Thomasmehlen schon Fluor nachgewiesen haben.

- e) Nach Richter und Förster¹) kann der Zusatz von Redondaphosphat zu Thomasmehl dadurch nachgewiesen werden, dass man die Substanz mit kalter Natronlauge schüttelt, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure ansäuert und dann schwach ammoniakalisch macht; bei nur 50/0 Redondaphosphat entsteht ein starker gallertartiger Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde. Reines Thomasphosphatmehl giebt gar keinen oder nur einen ganz geringen Niederschlag, der sich in einem Überschuss von Essigsäure wieder löst.
- f) Mikroskopische Prüfung. Zur ersten Orientierung leistet die Prüfung des Grobmehles gute Dienste.
- g) Löslichkeit. Da die Phosphorsäure der Phosphorite in der Wagner'schen Citratlösung wenig oder gar nicht löslich ist im Gegensatz zu der Thomasmehlphosphorsäure, so wird diese Methode wohl immer eine etwaige Verfälschung anzeigen.

VII. Phosphorite, Apatite, Coprolithe etc.

1. Phosphorsaure.

5 g der möglichst fein zerriebenen Masse werden in einem Kolben oder in einer Porzellanschale — bei reichlich vorhandenen kohlensauren Erden unter Bedeckung mit einem Urglase — mit Königswasser (3 Teile Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht und 1 Teil Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewicht) entweder ½ Stunde gekocht oder im Wasserbade zur Trockne verdampft, behufs Abscheidung der Kieselsäure einige Zeit im Luftbade erwärmt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert, das Filtrat auf 500 ccm gebracht und davon 50 ccm entweder nach der Molybdänmethode oder Citratmethode behandelt.

M. Märcker empfiehlt folgende Aufschliessung wie bei Knochenmehl: 5 g feinst gepulverte Substanz werden in gut gekühlten ½ Literflaschen mit 20 ccm rauchender Salpetersäure und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure von 1,84 specifischem Gewicht ½ Stunde stark gekocht, abgekühlt, mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt, durch dichtes Filtrierpapier filtriert, 50 ccm des ganz klaren Filtrats annähernd mit Ammoniak neutralisiert, mit 100 ccm Citratlösung (nach M. Märcker S. 145) versetzt, gekühlt und nach Zusatz von 25 ccm Magnesiamixtur ½ Stunde ausgerührt etc.

2. Kohlensäure.

In 3-5 g Substanz wie bei Boden (S. 17) oder wie bei Mergel (S. 98).

8. Feuchtigkeit.

 $5~{\rm g}$ der fein gepulverten Substanz werden bei $105-110^{\rm o}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

VIII. Präcipitierte Phosphate.

1. Gesamtphosphorskure.

5 g Substanz werden in einem $^{1}/_{2}$ Literkolben mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, bis Lösung erfolgt, gekocht; sodann abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, durch ein trockenes Filter filtriert und 50 ccm des Filtrates nach der Molybdän- (S. 143)

¹⁾ Mitteil. d. D. Landw.-Gesellschaft 1890/91, S. 131.

oder Citratmethode (S. 145) behandelt. Nach Th. Pfeiffer 1) erhält man durch Lösen mit Salzsäure beim Fällen mit Magnesiamixtur den als Pyro- bezw. Metaphosphat vorhandenen Teil der Phosphorsäure, welcher um so grösser ist, je schärfer das Phosphat getrocknet wurde, nicht.

2. Citratlösliche Phosphorsäure.

Dieselbe wird nach der (S. 161) angegebenen Methode bestimmt.

8. Bestimmung der an Eisenoxyd und Thonerde gebundenen Phosphorsäure.

100 ccm der nach (1) gewonnenen Lösung werden ⁹) unter Abkühlen ammoniakalisch, sodann essigsauer gemacht. Sobald sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat, wird filtriert, ausgewaschen, der Rückstand auf dem Filter wieder in Salzsäure gelöst, das Filter gut ausgewaschen, sodann das Filtrat nochmals unter Kühlen ammoniakalisch, und wieder essigsauer gemacht, filtriert etc.

Es muss zweimal auf diese Weise gefällt werden, um die Füllung frei von phosphorsaurem Calcium zu erhalten.

Wenn sich der Niederschlag gesetzt hat, wird filtriert, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und die Hälfte des Niederschlages als Eisenoxyd + Thonerde in Rechnung gebracht.

Diese Methode giebt jedoch nach E. Glaser³) sehr erhebliche Differenzen, da einerseits phosphorsaure Thonerde löslich bleibt und zwar mehr oder weniger, je nach der Menge des verwendeten Essigsäurezusatzes, andererseits nicht immer alles Eisenoxyd und Thonerde an Phosphorsäure gebunden wird. In diesem Falle werden durch Ammoniak Eisen und Aluminium zum Teil blos als Oxydhydrate gefällt, welche in Essigsäure löslich sind, also verloren gehen und auch noch auf phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde lösend wirken.

E. Glaser schlägt daher folgende auch vom Verband deutscher Versuchsstationen angenommene Methode vor:

5 g Phosphat werden in bekannter Weise in 25 ccm Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht und in etwa 12,5 ccm Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht gelöst und auf 500 ccm gebracht. 100 ccm Filtrat gleich 1 g Substanz werden in 1/4 Literkolben gebracht; dazu kommen 25 ccm Schwefelsäure von 1,84 specifischem Gewicht.

Man lässt den Kolben etwa 5 Minuten stehen und schüttelt ihn einigemale, setzt etwa 100 ccm Alkohol (von 95 %) zu und kühlt den Kolben ab, füllt dann mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Hierbei findet Kontraktion statt. Nun lüftet man den Stöpsel, füllt abermals mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt von neuem. Nach halbstündigem Stehen — R. Jones empfiehlt zur vollständigen Abscheidung des Gipses 12stündiges Stehen — wird filtriert. 100 ccm Filtrat gleich 0,4 g Substanz werden in einer Platinschale eingedampft, bis der Alkohol verjagt ist. Die alkoholfreie Lösung wird in einem Becherglase mit etwa 50 ccm Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Alsdann setzt man zu der Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, aber, um ein zu starkes Aufbrausen zu vermeiden, nicht während des Kochens.

¹⁾ Landw. Versuchs-Station Bd. 47, S. 357.

²) Wenn Eisen auch als Oxydul vorhanden sein sollte, so muss dasselbe vorher durch Zusatz von einigen Körnchen chlorsauren Kaliums oxydiert werden.

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 636.

Das überschüssige Ammoniak wird weggekocht. Man lässt erkalten, filtriert ab, wäscht mit warmem Wasser aus, glüht und wägt phosphorsaures Eisenoxyd + phosphorsaure Thonerde.

Nach dieser Methode kann man die Bestimmung in $1^1/_2$ —2 Stunden bequem ausführen.

Von grosser Wichtigkeit ist bei dieser Methode, dass das überschüssige Ammoniak vollständig weggekocht wird, da sich dem Niederschlage sonst Magnesia beimischt.

A. Stutzer 1) schlägt folgende Methode vor:

Von der salzsauren Lösung des Rohphosphates (5 g mit 50 ccm Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht gekocht, dann mit Wasser zu 500 ccm verdünnt) werden 100 ccm (1 g der ursprünglichen Substanz entsprechend) abgemessen, durch Ammoniak alkalisch, dann durch Essigsäure schwach sauer gemacht. Das ausgeschiedene Eisen-Thonerde-Phosphat wird auf einem Faltenfilter gesammelt, die Wand des Becherglases einmal mit Wasser abgespritzt und dieses Wasser ebenfalls auf das Filter gegossen. Nach völligem Abtropfen der Flüssigkeit wirft man das Filter nebst Inhalt in das vorhin benutzte Becherglas, giesst 150 ccm Molybdänlösung hinzu, rührt die Mischung entweder 5 Minuten lang mittelst eines mechanischen, durch eine Turbine getriebenen Rührapparats (vergl. S. 145), oder man erwärmt die Mischung einige Zeit im Wasserbade. Alsdann wird der gelbe, aus phosphormolybdansaurem Ammon bestehende Niederschlag abfiltriert, das Filtrat durch Ammoniak schwach alkalisch gemacht und 10 Minuten lang im Wasserbade erwärmt. Man sammelt Eisenoxyd + Thonerde auf einem kleinen Filter. Bisweilen ist der Niederschlag durch geringe Mengen von Molybdänsäure verunreinigt; man löst alsdann zur völligen Entfernung derselben nochmals in Salzsäure. fällt in gleicher Weise wie vorhin durch Zusatz von Ammoniak und erhält nun Eisenoxyd + Thonerde völlig frei von allen Beimengungen.

Bei diesem Verfahren würden die von E. Glaser gerügten Mängel der Abscheidung von phosphorsaurem Eisen und Thonerde bestehen bleiben, während die direkte Wägung des Niederschlages von Eisenoxyd + Thonerde gewisse Vorzüge hat.

R. Jones²) empfiehlt daher die beiden Methoden zu verbinden, d. h. phosphorsaures Eisenoxyd + Thonerde nach Glaser abzuscheiden und aus diesen die reinen Oxydhydrate nach Stutzer zu fällen.

v. Gruber³) hat ein Verfahren zur gesonderten Bestimmung von Thonerde und Eisenoxyd vorgeschlagen, indem er zur Trennung die Eigenschaft der phosphorsauren Thonerde, in überschüssigem Natronhydrat löslich zu sein, benutzt und das Eisenoxyd nach Reduktion mit Chamaleon titriert. Des Näheren sei auf die Quelle verwiesen.

4. Bestimmung des Arsengehaltes in zu Fütterungszwecken zu verwendendem Präcipitat.

a) Qualitativer Nachweis. Zu diesem Zwecke sei das Gutzeit'sche Verfahren wegen der sehr bequemen Ausführbarkeit empfohlen:

Man bringt 1—2 g Substanz in ein grösseres Probierglas, setzt etwa 1 g chemisch reines Zink, sowie etwa 10 ccm schwach verdünnte, chemisch reine Salz-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 43.

³⁾ Chem. Zeitung 1890, S. 269.

⁸) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 741.

säure hinzu, verschliesst die Mündung lose mit einem Baumwollebausch (um spritzende Flüssigkeitströpfchen zurückzuhalten) und deckt darüber ein mit kalt gesättigter konzentrierter Silbernitratlösung getränktes Stückchen Filtrierpapier. Man lässt in einem wenig belichteten Raume etwa 1 Stunde stehen; entsteht auf dem Filtrierpapier ein gelber Fleck, so ist Arsen vorhanden.

Das Zink darf keine Spur Schwefelzink und ebenso wenig wie die Salzsäure Arsen enthalten, worüber man sich durch einen blinden Versuch Sicherheit verschafft.

b) Quantitative Bestimmung. 10—20 g Substanz werden nach den Vereinbarungen im Kaiserl. Gesundheitsamt¹) in einer Porzellanschale in der nötigen Menge, nämlich in etwa 25 ccm reinster Salzsäure von 1,10—1,12 specifischem Gewicht und 75 ccm Wasser gelöst; man setzt 0,5 g chlorsaures Kalium hinzu, bringt auf ein Wasserbad, giebt, wenn die Flüssigkeit die Temperatur des Wasserbades angenommen hat, von 5 zu 5 Minuten weitere kleine Mengen von chlorsaurem Kalium hinzu, im ganzen etwa 2 g. und ersetzt dabei das verdunstete Wasser. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird filtriert, das erste Filtrat in einer Kochflasche erhitzt, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist, das Waschwasser dagegen für sich bis auf ca. 50 ccm im Wasserbade verdunstet und dann beide Flüssigkeiten vereinigt. Die Gesamtmenge der Flüssigkeit soll das 8—10 fache Volumen der angewendeten Salzsäure, also 200—250 ccm betragen.

In die auf 60-80°, erwärmte Flüssigkeit leitet man 3 Stunden lang, indem man dieselbe auf dieser Temperatur erhält, reines, gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in langsamem Strom ein, lässt 12 Stunden an einem mässig warmen Ort stehen, filtriert, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus, behandelt darauf noch feucht mit Schwefelammonium, - (etwa 4 ccm desselben + 2 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specifischem Gewicht + 15 ccm Wasser genügen -, wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser nach, verdampft das gesamte Filtrat in einem Porzellanschälchen (von ca. 6 ccm Durchmesser) zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit etwa 3 ccm roter rauchender Salpetersäure, verdampft bei gelinder Wärme und wiederholt nötigenfalls das Abdampfen mit rauchender Salpetersäure. bis der Rückstand im feuchten Zustand gelb erscheint. Der noch feuchte Rückstand wird mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und mit 2 g eines Gemisches von 3 Teilen reinster Soda und 1 Teil reinstem Natronsalpeter versetzt, getrocknet, dann bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Die Schmelze wird mit warmem Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und mit so viel Salpetersäure versetzt, dass die Flüssigkeit auch nach dem Austreiben der Kohlensäure durch Kochen deutlich sauer reagiert. Die etwas eingeengte, klare (wenn nötig filtrierte) ganz erkaltete Flüssigkeit wird mit einem gleichen Volumen Molybdänlösung (vergl. unter Lösungen No. 9 am Schluss) versetzt und 3 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Entsteht eine gelbe Fällung (herrührend von Phosphorsäure durch ungenügendes Auswaschen des Schwefelarsens), so muss filtriert werden. Das Filtrat, oder die mit Molybdanlösung versetzte klar gebliebene Flüssigkeit wird in einem Kölbehen auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich Molybdänsäure auszuscheiden beginnt, was meistens nach 5 Minuten langem Erwärmen bei Siedehitze geschieht.

Sodann wird filtriert, der Rückstand auf dem Filter mit verdünnter Molybdänlösung (100 Teile Molybdänlösung, 20 Teile Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht und 80 Teile Wasser) ausgewaschen, in verdüntem Ammoniak (1:2), 2—4 ccm Ammoniak von 0,96 specifischem Gewicht gelöst, das Filtrat mit $^{1}/_{4}$ Raumteil Alkohol und einigen ccm Magnesiamixtur gefällt, der Niederschlag nach einigem

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemic. 1888. S. 307.

Stehen abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak (1 Teil Ammoniak, 2 Teile Wasser und 1 Teil Alkohol) ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen in pyroarsensaures Magnesium (Mg, As, O₂) übergeführt.

Man bringt zu dem Zweck den trocknen Niederschlag möglichst vollständig in ein Uhrglas, tränkt das Filter eben mit einer Lösung von Ammoniumnitrat, trocknet es und verbrennt es dann vorsichtig in einem Porzellantiegel. Nach dem Erkalten giebt man den Niederschlag auf dem Uhrglase in den Tiegel, erhitzt zunächst bei 130° im Luftbade, dann 2 Stunden in einem heissen Sandbade, weiter 1—2 Stunden auf einer durch eine Lampe erhitzten Eisenplatte und zuletzt längere Zeit über der Lampe.

(1 Teil $Mg_2As_2O_7 = 0.4839$ Teile Arsen = 0.6387 Teile arsenige Säure).

H. Fresenius empfiehlt folgendes Verfahren 1):

10 g Substanz werden in eine ½ 1 fassende, tubulierte Retorte aus Kaliglas gebracht, 100 ccm konzentrierter Salzsäure von 1,19 specifischem (†ewicht und dann, wenn sich das Präcipitat gröstenteils gelöst hat, 5 ccm einer kalt gesättigten Eisenchlorürlösung zugefügt. Der im stumpfen Winkel gebogene Hals der Retorte wird mit einem Kühler verbunden, dessen Kühlrohr luftdicht in eine tubulierte Vorlage von etwa 700—800 ccm Inhalt führt. Letztere wird mit 20 ccm Wasser beschickt; sie befindet sich in einem mit Wasser gefüllten Kühlgefäss und ist durch den Tubus noch mit einer etwas Wasser enthaltenden Pèligot'schen Röhre verbunden.

Man destilliert, bis nur ein geringer Rückstand in der Retorte verbleibt. Es gelingt so, den gesamten Arsengehalt durch eine Destillation in die Vorlage überzuführen.

In die aus der Vorlage und der Péligot'schen Röhre vereinigten Flüssigkeiten leitet man anfangs unter gelindem Erwärmen, zuletzt in der Kälte Schwefelwasserstoff, lässt etwa 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und abermals mit Alkohol aus und wägt als "Dreifachschwefelarsen" ($As_{\nu}S_{\mu}$).

Es empfiehlt sich, das gewogene Schwefelarsen in Ammon und kohlensaurem Ammon zu lösen. Bleibt dabei ein Rückstand von organischen Stoffen, so kann das Schwefelarsen aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff in reinem Zustande abgeschieden und nochmals gewogen werden.

IX. Superphosphate.

1. Stickstoff.

1-1,5 g Substanz werden, wenn der Stickstoff in Form von Ammoniak oder organischen Stoffen vorhanden ist, nach Kjeldahl (S. 133) verbrannt.

Enthalten die Superphosphate den Stickstoff zum Teil in Form von Salpetersäure, so verfährt man wie bei Peru-Guano (nach S. 134 bezw. S. 138 oder S. 156).

• Ist der Stickstoff ganz in Form von Salpetersäure vorhanden, so wird in einem aliquoten Teil der für die Phosphorsäure-Bestimmung hergestellten Lösung (No. 2a, S. 172) der Stickstoff am besten nach K. Ulsch bestimmt (vergl. S. 141).

Aus derselben Lösung erfolgt die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs durch Destillation von etwa 50 ccm = 1 g Substanz mit möglichst kohlensäurefreier Magnesia

Bei allen Superphosphaten, welche als Ammoniak-Superphosphate bezeichnet werden, ist in den Analysen-Attesten nur der Gehalt an Ammoniakstickstoff anzugeben, wenn nicht die Ermittelung des Gesamtstickstoffs ausdrücklich verlangt worden ist.

¹) Tagebl. d. 61. Vers. d. Naturforscher und Ärzte in Köln. 1889. S. 329.

2. Lösliche Phosphorszure.

a) Herstellung der Lösung: 20 g Superphosphat werden in eine Literflasche gebracht, mit 800 ccm Wasser übergossen und 30 Minuten lang fortwährend und kräftig geschüttelt. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die ganze Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt und filtriert.

Zur Ausschüttelung bedient man sich besonderer Schüttelmaschinen, die durch Handbetrieb oder einen Motor bewegt werden. Als Norm für die Schnelligkeit der Bewegung werden 150 Touren in der Minute empfohlen.

Wir bedienen uns eines Schüttelapparates von obenstehender Form, der nach Art des von O. Güssefeld') angegebenen Apparates eingerichtet ist, sehr kräftig schüttelt und mittelst eines gewöhnlichen Wassermotors (am wirksamsten sind die sogenannten Nähmaschinen-Motoren) bewegt werden kann. 2)

Fig. 28. Schüttelvorrichtung für Superphosphate.

b) Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure. Dieselbe kann massanalytisch nach der Uranmethode (vergl. S. 142) oder gewichtsanalytisch (vergl. S. 143) erfolgen.

Die sog. Doppelsuperphosphate enthalten neben freier Phosphorsäure zuweilen grössere Mengen Pyrophosphorsäure, welche sich der Fällung bezw. der Umsetzung entziehen kann; es muss deshalb bei diesen die wässerige Lösung zunächst mit Salpetersäure gekocht werden, indem man auf 25 ccm Lösung des Superphosphats 10 ccm konzentrierte Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht anwendet.

8. Citratlösliche Phosphorsaure.

Dieselbe wird, nach Petermann (S. 146) gesondert bestimmt und aufgeführt. Es darf nicht die Summe von wasserlöslicher und citratlöslicher Phosphorsäure als "citratlöslich" bezeichnet werden.

- 1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, S. 43.
- 2) Der Apparat wird von Fr. Hugershoff in Leipzig geliefert.

4. Gesamtphosphorsaure.

5 g Substanz werden wie bei Phosphaten etc. (vergl. S. 167) mit Königswasser oder dem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ausgekocht und die Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode bestimmt.

Bei Bestimmung der Gesamtphosphorsäure darf die organische Substanz nie durch Veraschen zerstört werden, weil sich dadurch aus dem einfach phosphorsauren Calcium teilweise pyrophosphorsaures Calcium bildet, das unter Umständen nicht oder nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist.

5. Feuchtigkeit.

 $10\,$ g Superphosphat werden 3 Stunden lang bei $100^{\,0}$ getrocknet und der Gewichtsverlust als Feuchtigkeit angenommen.

X. Salpeter.

a) Chilisalpeter (Natronsalpeter).

1. Stickstoff.

Der Stickstoff ist nach einer direkten Methode¹) zu bestimmen. Man löst 20 g Substanz in einem Liter Wasser und verfährt mit 25 ccm dieser Lösung nach einer der S. 138—141 angegebenen Methoden.

Die Jodelbauer'sche Methode ist in der bisherigen Ausarbeitung weniger empfehlenswert; viel siehere Resultate liefert die Methode von K. Ulsch (S. 141).

2. Feuchtigkeit.

Von dem zerriebenen, gut durcheinander gemischten Salpeter werden 5—10 g in einem geräumigen Platintiegel über einer ganz kleinen Flamme vorsichtig erwärmt, so dass der Salpeter eben schmilzt. Man lässt im Exsikkator erkalten und wägt. Das Erwärmen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

8. Sand und organische Stoffe.

20 g des zerriebenen Salzes werden in heissem Wasser gelöst, die Lösung durch ein vorher bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter in eine Literflasche filtriert, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, das Filter mit dem Rückstand wieder bei 110° getrocknet und gewogen, schliesslich verbrannt und wieder gewogen.

Die erste Wägung giebt Sand + organische Substanz, die zweite Wägung, abzüglich der Filterasche, den Sandgehalt allein an.

Das Filtrat wird auf 1000 ccm gebracht.

4. Schwefelsäure.

200 ccm des nach 3 erhaltenen Filtrates werden mit Salpetersäure angesäuert und mit Baryumnitrat gefällt. Man lässt längere Zeit — bis 12 Stunden — in der Wärme stehen, weil sich der Niederschlag von Baryumsulfat nur langsam bildet.

5. Chlor.

50-100 ccm des obigen Filtrates werden mit Salpetersäure angesäuert, mit salpetersaurem Silber in Kochhitze gefällt und so lange im Kochen erhalten, bis

¹⁾ Nach den Beschlüssen des Verbandes Landw. Versuchs-Stationen i. D. R. sind ausser der Kühn'schen Methode, — Verf. hat dieses Verfahren weit eher angegeben — die von Ulsch, Jodlbauer, Förster und Schlösing-Grandeau gestattet.

sich das Chlorsilber fest zusammengeballt hat, sodann rasch filtriert, ausgewaschen, im Porzellantiegel unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmassregeln geglüht und das Chlorsilber gewogen; auch kann das Chlor in der neutralen Lösung durch eingestellte $^1/_{10}$ Normalsilberlösung, unter Anwendung von neutralem, chromsaurem Kalium als Indikator oder in saurer Lösung nach J. Volhard titriert werden.

6. Kalk und Magnesia.

In 500 ccm obiger Lösung wird der Kalk wie üblich durch oxalsaures Ammon, die Magnesia durch phosphorsaures Natrium gefällt.

Das Natron ergiebt sich entweder durch Rechnung oder auf die Weise, dass man 100 ccm obiger Lösung mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne eindampft, den Rückstand glüht, alsdann ein wenig trocknes kohlensaures Ammon in den Tiegel wirft, im bedeckten Tiegel nochmals glüht und diese Operation mehrmals wiederholt, bis das Gewicht des geglühten Rückstandes konstant bleibt. Aus dem nach Abzug des schwefelsauren Calciums und Magnesiums verbleibenden schwefelsauren Natrium wird durch Multiplikation mit 0,437 die Menge des Natrons berechnet.

Über die etwaige Gegenwart einer grösseren oder geringeren Menge von Kali im Chilisalpeter erhält man annähernd Aufschluss, wenn man obigen Rückstand der schwefelsauren Salze in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure auflöst und in der Lösung mit Chlorbaryum die Schwefelsäure genau bestimmt. Es wird von der Gesamtmenge der schwefelsauren Salze zunächst das vorhandene schwefelsaure Calcium und Magnesium abgezogen und dann das schwefelsaure Kalium und Natrium nach folgender Formel berechnet:

$$N = \frac{S - (A \times 0.45919)}{0.10419}; K = A - N.$$

 $N = \frac{S - (A \times 0,45919)}{0,10419}; K = A - N.$ A bedeutet die Gesamtmenge der schwefelsauren Alkalien, S die an Alkalien gebundene Schwefelsäure, N die Menge des schwefelsauren Natriums und K die des schwefelsauren Kaliums.

Bei den im Chilisalpeter vorhandenen geringen Mengen Kali ist diese Methode jedoch sehr ungenau.

8. Nachweis und Bestimmung von Perchlorat im Salpeter.

B. Sjollema 1) hat in einem Chilisalpeter, der schädliche Wirkungen auf Pflanzen geäussert hatte, als Ursache derselben Perchlorat erkannt, das schon in geringen Mengen schädlich für Planzen wirkt.

Zum qualitativen Nachweis²) löst man 100 g Salpeter in ¹/₂ oder 1 l Wasser, versetzt einen aliquoten Teil der Lösung mit feuchtem Silberoxyd im Überschuss, filtriert, verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht, nimmt den Glührückstand mit heissem Wasser auf und setzt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure Silberlösung zu. Wenn Perchlorat vorhanden ist, so entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber.

Erck³) löst für den Zweck 100 g Salpeter in 80 ccm Wasser, setzt 7 ccm Salpetersäure und 8 ccm 92 prozentigen Weingeist zu, und kocht 5 Minuten. Unter Entwickelung von salpetrigen und aldehydartig riechenden Dämpfen wird alles in Form von Chloriden und Chloraten vorhandene Chlor verflüchtigt. Giebt eine Probe der gekochten Lösung mit Silbernitrat noch eine Chlorreaktion, so muss noch mehr Salpetersäure und Weingeist zugesetzt und weiter gekocht werden.

Die von Chloriden und Chloraten befreite Lösung wird dann mit chlorfreiem Natriumkarbonat oder -bikarbonat im Überschuss versetzt, in einer Platinschale zur

¹) Chem. Zeitung 1896, S. 1002.

²) Ebendort 1897, S. 44.

⁸⁾ Ebendort 1897, S. 10.

Trockne verdampft, geglüht und der Glührückstand, wie vorhin angegeben, mit Silberlösung geprüft. Dieses Verfahren hat vor dem Sjollema'schen keine Vorzüge, ist aber umständlicher.

Zur quantitativen Bestimmung wird eine Probe gewogenen Salpeters direkt, eine andere nach vorherigem Glühen bei Dunkelrotgluthitze in Wasser gelöst und in aliquoten Teilen beider Lösungen das Chlor bestimmt.

Die in der geglühten Probe mehr gefundene Menge Chlor entspricht der in Form von Perchlorat vorhandenen Menge Chlor und wird auf Perchlorat umgerechnet (1 Teil Cl = 2,805 Teile ClO₄ = 3,455 Teile ClO₄ Na).

Das Verfahren beruht darauf, dass Chloride und Chlorate durch Silberlösung gefällt werden. Perchlorate aber erst, wenn sie durch Glühen in Chloride verwandelt sind.

b) Kalisalpeter.

Stickstoff, Feuchtigkeit, Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia und Sand werden wie bei Chilisalpeter bestimmt.

Kali. 10 g Salpeter werden in 1 l Wasser gelöst und 25 ccm davon zur Bestimmung des Kalis nach S. 151 verwendet, wobei zur Zerstörung der Salpetersäure wiederholt vorsichtig mit Oxalsäure zur Trockne verdampft und abgeglüht werden muss.

Oder man führt das salpetersaure Kalium durch wiederholtes Abdampfen der 25 ccm-Lösung mit Salzsäure in Chlorkalium über; fällt Schwefelsäure durch Chlorbaryum aus, versetzt mit Ammon und kohlensaurem Ammon etc. Ist gleichzeitig das Natron zu bestimmen, so wird die Gesamtsumme der Chloralkalien vorher gewogen, diese mit Platinchlorid eingedunstet und Kali und Natron wie üblich bestimmt und berechnet (S. 31).

Man kann sich zu dem Zweck auch des vorstehenden indirekten Verfahrens bei Natronsalpeter bedienen.

Oder wenn man einen schwefelsäurefreien Kalisalpeter hat und wenn darin nur sehr geringe Mengen Natron vorhanden sind, so verfährt man in der Weise. dass man eine bestimmte Menge Salpeter in einer gleichen Menge Wasserlöst (also z. B. 20 oder 50 g Salpeter in 20 bezw. 50 ccm Wasser). 1,5 g Chlorkalium — behufs Zersetzung des salpetersauren Natriums — zusetzt und die Lösung nach tüchtigem Umrühren in 500 ccm reinen Alkohol von 96 Volumenprozent giesst. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird unter Zuhilfenahme der Saugpumpe filtriert, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen, das Filtrat durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, wieder in Alkohol gegossen, filtriert etc. und die Fällung mit Alkohol zum 3. Male wiederholt.

Man erhält auf diese Weise eine fast kalifreie Lösung von salpetersaurem Calcium, Magnesium und Natrium; man verdampft die Lösung wiederholt mit Salzsäure zur Trockne, fällt Kalk mit oxalsaurem Ammon, filtriert, verdampft zur Trockne, glüht die Ammonsalze ab, verdampft nochmals mit Oxalsäure, glüht, zieht mit Wasser aus und verdampft das Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure mit Platinchlorid wie üblich ein. Das weingeistige Filtrat von Kaliumplatinchlorid wird zur Trockne verdampft und samt dem überschüssigen Platinchlorid im Wasserstoffstrome erhitzt. Man zieht das Chlornatrium mit Wasser aus, verdampft die Lösung in einer gewogenen Platinschale zur Trockne und berechnet aus dem gewogenen Rückstande durch Multiplikation mit 0,53 das Natron. Der Rückstand ist indes noch stets auf Kalk und Magnesia zu prüfen.

Die direkte Wägung des Chlornatriums durch Zersetzung des Natriumplatinchlorids liefert in diesem Falle genauere Resultate als die indirekte Bestimmung aus der Differenz der Chloralkalien und der dem Kaliumplatinchlorid entsprechenden Menge Chlorkalium.

XI. Ammoniaksalz; schwefelsaures Ammon.

1. Stickstoff.

10 g werden in 1 l Wasser gelöst, davon 100 ccm in einen 500—600 ccm-Kolben gebracht, mit 50 ccm Wasser verdünnt, mit einigen (3) Gramm frisch gebrannter, thunlichst kohlensäurefreier Magnesia versetzt und das Ammoniak abdestilliert. Dieses ist erreicht, wenn von den 150 ccm ca. 100 ccm abdestilliert sind. Bei Anwendung von 100 ccm der Lösung — 1 g Substanz müssen 20 ccm Normalschwefelsäure vorgelegt werden.

2. Feuchtigkeit.

 $5-10\,$ g Substanz werden im Trockenschrank bei 105-110 0 bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

8. Prüfung auf Rhodanverbindungen.

Eine wässerige Lösung des Salzes wird mit einigen Tropfen Salzsäure und darauf mit Eisenchlorid versetzt. Bei Gegenwart von Rhodanverbindungen entsteht eine mehr oder weniger blutrote Färbung.

Quantitativ lässt sich der Nachweis in der Weise führen, dass man die Lösung mit Silbernitrat fällt, filtriert, den Niederschlag mit Soda und Salpeter schmilzt, die Schmelze mit Salpetersäure eindampft, den Rückstand mit Salzsäure aufnimmt und in der Lösung die Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällt; aus der gefundenen Menge Schwefelsäure berechnet sich dann der Gehalt an Rhodan.

H. Offermann¹) empfiehlt 5 g Substanz mit Alkohol 1 Stunde auszuzichen und in dem alkoholischen Auszug das Rhodan entweder kolorimetrisch oder massanalytisch mittelst Silberlösung oder durch Bestimmung des Stickstoffs in dem Auszug nach Kjeldahl oder durch Oxydation des Abdampfrückstandes mit Brom und Bestimmung der Schwefelsäure zu ermitteln.

Gefundener N $\times 4,148$ - Rhodan (CNS). Gefundenes BaSO₄ $\times 0,498$ -

XII. Superphosphatgips, Phosphatgips und Gips.

Diese drei Düngemittel dienen als Einstreu in die Viehställe.

Superphosphatgips ist ein mit Schwefelsäure aufgeschlossenes, viel kohlensaures Calcium enthaltendes Phosphat; er enthält neben viel Gips einige Prozente $(5-7^{\circ})_0$ lösliche Phosphorsäure.

Unter Phosphatgips versteht man die ausgewaschenen Rückstände von der Doppel-Superphosphat-Fabrikation; er enthält neben Gips einige Prozente $(2-4^{\circ}/_{\circ})$ unlösliche Phosphorsäure.

Der Einstreugips dagegen wird durch einfaches Zerkleinern des in der Natur vorkommenden Gipses gewonnen und besteht durchweg aus reinem Calciumsulfat + Krystallwasser. Mitunter sind Sand oder kohlensaure Erden beigemengt.

¹⁾ Biedermann, Centralbl. f. Agrikultur-Chemie 1893, S. 507.

1. Freie Phosphorsaure.

2 g Substanz werden mit 50 ccm absolutem Alkohol im Mörser angerieben und in ein 100 ccm-Kölbehen gespült, mit absolutem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und bald filtriert.

Nach Loges¹) giebt das Ausziehen mit Alkohol keine richtigen Resultate und ist deshalb Äther zu verwenden; infolge des Feuchtigkeitsgehaltes des Superphosphatgipses hat man nämlich niemals absoluten, sondern wasserhaltigen Alkohol, und letzterer zerlegt das Monocalciumphosphat in freie Phosphorsäure und Dicalciumphosphat; es müssen also durch Ausziehen mit Alkohol stets höhere Resultate erhalten werden.

2. Lösliche Phosphorsäure.

Wie bei Superphosphat (S. 172).

3. Unlösliche Phosphorsäure.

Gesamtphosphorsäure ebenso wie bei Superphosphat (S. 173). Differenz zwischen Gesamt- und löslicher Phosphorsäure giebt die unlösliche.

4. Schwefelsäure, Kalk und Magnesia.

5 g Substanz werden mit verdünnter Salzsäure gekocht, in einen Literkolben filtriert, mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser bis zu 1 lausgewaschen bezw. auffüllt, in 100 ccm des Filtrats die Schwefelsäure und in 50 ccm Kalk und Magnesia bestimmt.

Enthält die Lösung wie bei dem Phosphatgips gleichzeitig Eisenoxyd und Thonerde, so werden diese nach Abstumpfen der Salzsäure wie bei Boden (S. 26) erst mit essigsaurem Natrium abgeschieden, in der essigsauren Lösung der Kalk durch oxalsaures Ammon und im Filtrat hiervon die Magnesia durch phosphorsaures Natrium gefällt.

Bei Einstreugips kann man auch 1-2 g der fein gepulverten Substanz durch anhaltendes Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium - kohlensaures Natrium ist nicht so gut — zerlegen oder noch zweckmässiger mit 4-5 Teilen kohlensaurem Natriumkalium im Platintiegel zusammenschmelzen und die Schmelze, indem man Tiegel mit Inhalt in ein Becherglas oder in eine Porzellanschale bringt, mit Wasser behandeln. Die Flüssigkeit wird einige Zeit bis zur vollständigen Auflösung der schwefelsauren und kohlensauren Alkalien gekocht, heiss filtriert, der Rückstand mit Ammoniak- und Ammoniumkarbonat-haltigem Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen (etwa 200 ccm) gebracht und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt, indem man die Lösung unter Bedecken des Becherglases mit Salzsäure ansäuert und mit Chlorbaryum versetzt. Den Filterrückstand von der Schmelzelösung kann man, wenn er nur aus kohlensaurem Calcium besteht, direkt anhaltend glühen und als Kalk wägen. Ist auch auf Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia Rücksicht zu nehmen, so löst man unter Bedecken des Trichters den Niederschlag vom Filter mit salzsäurehaltigem Wasser, oxydiert, versetzt mit Ammoniak, fällt im Filtrat, wie üblich, erst den Kalk und dann die Magnesia.

5. Sand und Unlösliches.

Der Filterrückstand von der Auflösung von 5 g in salzsäurehaltigem Wasser wird nach dem Trocknen geglüht und als Sand + Unlösliches gewogen.

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1895, Bd. 45, S. 385.

5. Feuchtigkeit.

Superphosphatgips wird (etwa 5 g) anhaltend bei 105—110° getrocknet; von Gips oder Phosphatgips dagegen werden 2—3 g in einem Porzellan- oder Platintiegel einige Zeit bis zum schwachen Glühen erhitzt.

XI. Kalisalze, Kochsalz und Viehsalz.

1. Feuchtigkeit.

4—5 g werden in einem dicht bedeckten Platintiegel zuerst mit kleiner, hin und her bewegter Flamme sehr vorsichtig, sodann nach dem Aufhören des Knisterns mit grösserer Flamme bis zur Gewichtskonstanz so erhitzt, dass der Tiegel im unteren Drittel zur schwachen Rotglut gelangt. Man erhitzt zwischen den einzelnen Wägungen je 10—15 Minuten.

Falls organische Stoffe, z.B. wie bei dem mit Wermutkraut denaturierten Viehsalz, vorhanden sein sollten, so bestimmt man den Feuchtigkeitsgehalt durch anhaltendes Trocknen bei 140—150° bis zur Gewichtskonstanz.

2. Alkalien (Kali und Natron).

Zur Bestimmung des Kalis in den Stassfurter Kalisalzen soll nur Wasser zur Lösung angewendet werden.

10 g des durch ein 1 mm-Sieb gebrachten Kalisalzes werden mit 400 ccm Wasser \(^1/_4\) Stunde gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt und von dieser Lösung aliquote Teile 25 oder 50 ccm zur Bestimmung verwendet. Dieselben werden zuerst durch Fällen mit Chlorbaryum von Schwefelsäure befreit und weiter wie bei Kalibestimmung (S. 151) mit Ammoniak, kohlensaurem Ammon, Oxalsäure etc. behandelt. Nachdem zum zweitenmal mit Oxalsäure geglüht, in heissem Wasser aufgenommen und filtriert worden ist, wird das Filtrat gekocht, falls eine Trübung entsteht, nochmals filtriert, dann mit Salzsäure schwach angesäuert und in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Sodann trocknet man noch 1 Stunde bei 110 0 oder glüht schwach und wägt; man erhält so Chlorkalium + Chlornatrium.

Der gewogene Rückstand wird mit destilliertem Wasser aufgenommen, die Lösung, falls sie trübe erscheinen sollte, filtriert, mit einem Tropfen Salzsäure und einer genügenden¹) Menge Platinchloridlösung versetzt und in einem Becherglase zur Trockne verdampft. Man verfährt dann weiter, wie S. 151—152 angegeben ist, bestimmt das Kaliumplatinchlorid, berechnet daraus durch Multiplikation mit 0,307 das Chlorkalium, zieht dieses vom Gewichte der Gesamtchloralkalien ab und erfährt aus der Differenz die Menge des Chlornatriums.

Bei Kainit und Chlorkaliumsalzen, welche neben Chloriden nur wenig schwefelsaure Salze enthalten, kann man das Kali auch in abgekürzter Weise bestimmen. K. Müller verfährt dabei in folgender Weise: 250 ccm des Filtrates der wässerigen Lösung (10 g auf 500 ccm) werden im 500 ccm-Kolben nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure mit kalifreier Chlorbaryumlösung unter Vermeidung eines grösseren Überschusses gekocht, nach dem Erkalten aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm = 1 g Substanz in einer Porzellanschale auf ein Volum von ca. 20 ccm eingeengt, sodann mit 100 ccm Platinchlorid = 1 g Platin versetzt und zur Trockne eingedampft. Die erkaltete Masse wird mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet,

 $^{^{\}rm 1})$ 10 ccm einer 10 prozentigen Platinchloridlösung genügen für 0,3 — 0,4 g Chloral-kalien.

mit 80 prozentigem Alkohol übergossen, mit dem Pistill fein zerrieben und mindestens 10 Minuten stehen gelassen; sodann wird filtriert, das Platinchlorid mit 80 prozentigem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand getrocknet. Das Kaliumplatinchlorid wird in eine gewogene Platinschale gebracht, das Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen, das Waschwasser zum Salz hinzugefügt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und schliesslich bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, oder das Kaliumplatinchlorid wird im Gooch'schen Tiegel gesammelt, mit 80 prozentigem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen, hierauf das Kaliumplatinchlorid mit heissem Wasser ausgewaschen und der Tiegel nach dem Trocknen zurückgewogen.

Bezüglich der in der Stassfurter Kaliindustrie vereinbarten Untersuchungsmethoden muss auf die von v. Gruber nach einer Mitteilung des Verkaufssyndikates der Kaliwerke erfolgte Veröffentlichung 1) verwiesen werden.

3. Schwefelsäure.

Dieselbe wird in 50 ccm obiger Lösung durch Fällen mit Chlorbaryum bestimmt.

4. Chlor.

Zu dieser Bestimmung bereitet man eine wässerige Lösung, etwa 10 g zu 1000 ccm, und bestimmt in einem aliquoten Teil das Chlor durch Titration mit $^{1}/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung unter Zusatz von einigen Tropfen einer 10 prozentigen Lösung von neutralem chromsaurem Kalium als Indikator.

5. Der in Säure unlösliche Rückstand.

(Thon, Sand, Torf, etwaiges Wermutpulver bei Viehsalz).

Zur Bestimmung des in Säuren unlöslichen Rückstandes werden 50 g mit warmer verdünnter Salzsäure behandelt, vom Unlöslichen durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, der Rückstand samt Filter bei 100° getrocknet und gewogen, event. weiter eingeäschert und wieder gewogen, um die unlöslichen Mineralstoffe (Sand etc.) zu finden.

6. Kalk und Magnesia.

10 g oder je nach dem Gehalt eine kleinere oder grössere Menge werden in verdünnter Salzsäure gelöst, ammoniakalisch gemacht, sodann der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt, filtriert, im Gebläse gegläht und das Calciumoxyd gewogen.

Im Filtrat wird mit phosphorsaurem Natrium die Magnesia gefällt, ein Drittel des Flüssigkeitsvolumens 10 prozentiges Ammoniak zugesetzt, nach 12 Stunden filtriert, im Gebläse geglüht und als pyrophosphorsaures Magnesium gewogen.

XII. Düngergemische.

(Ammoniak-Superphosphate, Salpeter-Superphosphate, Kali-Superphosphate, Kali-Ammoniak-Superphosphate.)

1. Stickstoff.

Gesamtstickstoff bestimmt man bei Gegenwart von Nitraten wie bei dem rohen Peru-Guano (S. 156) nach Jodlbaur bezw. nach Förster (S. 135). Liegen reine Ammoniak-Salpeter-Mischungen vor, so kann man erst das Ammoniak nach. S. 136 und die Salpetersäure nach Schlösing-Wagner (S. 138) bestimmen.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, S. 510.

Nach einer der S. 139 u. f. angegebenen Reduktions-Methoden kann man, wenn nicht Ammoniak- und Salpeter-Stickstoff getrennt bestimmt werden sollen, die beiden Bestimmungen vereinigen, indem man zunächst reduciert und darauf das gebildete Ammoniak abdestilliert. Man erhält auf diese Weise Ammoniak- + Salpeter-Stickstoff.

Ist der Stickstoff in Form von Ammoniak, Salpetersäure und organischen Verbindungen vorhanden und sollen alle 3 Formen getrennt bestimmt werden, so verfährt man wie folgt:

2—3 g Substanz (je nach Gehalt) werden mit etwa 25 ccm Wasser angerührt, auf ein Filter (von schwedischem Filtrierpapier) gespült, in einen Kolben von 200 ccm ausgewaschen und der hinreichend ausgewaschene Rückstand direkt samt Filter nach Kjeldahl verbrannt; er ergiebt unlöslichen organischen Stickstoff. Das Filtrat wird auf 200 ccm aufgefüllt, die Hälfte davon (= 100 ccm) in einem 500—600 ccm-Kolben nach Verdünnen mit 50 ccm Wasser mit ca. 20 g Kalihydrat und einigen Körnchen übermangansaurem Kalium versetzt, der Kolben wie in Fig. 20, (S. 140) rasch mit einer titrierte Schwefelsäure enthaltenden Vorlage verbunden und nach Lösen des Kalihydrats erhitzt, bis etwa 100 ccm abdestilliert sind. Man titriert die vorgelegte Schwefelsäure und erfährt so Ammoniak- (+ etwa in geringer Menge vorhandenen gelösten organischen) Stickstoff.

Der Kolbeninhalt, welcher von hinreichend zugesetztem Kaliumpermanganat noch grünlich gefärbt sein muss, wird erkalten gelassen, mit 50 ccm Wasser verdünnt, dann nach S. 139 mit 75 ccm Alkohol und je 8—10 g Zink-Eisenstaub versetzt, wieder mit einer neu beschickten, titrierte Schwefelsäure enthaltenden Vorlage verbunden, 3—4 Stunden stehen gelassen und wie bei Salpeter-Bestimmungen destilliert. Durch Titration der vorgelegten Schwefelsäure erfährt man den Salpetersäure-Stickstoff.

2. Phosphorsäure.

Die lösliche, eitratlösliche und Gesamtphosphorsäure wird wie in den Superphosphaten (S. 171 u. f.) bestimmt.

8. Kali.

20 g Substanz werden in einer Porzellanschale mit etwa 200 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, dann absitzen gelassen, in einen Literkolben abgegossen und der Rückstand nochmals mit 200 ccm Wasser gekocht. Man spült alsdann das Ganze in den Literkolben, lässt erkalten, füllt bis zur Marke mit Wasser auf schüttelt um und filtriert durch ein trocknes Filter. Von dem Filtrate verwendet man 50—100 ccm zur Bestimmung des Kalis nach S. 151.

4. Feuchtigkeit.

5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 105—110 $^{\rm 0}$ bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Berechnung des Mindergeldwertes der Düngemittel bei Mindergehalt.

Die Berechnung des Mindergeldwertes der Düngemittel bei Mindergehalt richtet sich in erster Linie nach den getroffenen Vereinbarungen. Hierbei sind mehrere Fälle zu berücksichtigen.

1. Fall. Am richtigsten wäre es, für die zu liefernden einzelnen Düngerbestandteile (Stickstoff, lösliche Phosphorsäure, Kali etc.) einen festen Preis für je 1 kg zu vereinbaren und die Düngemittel nach dem wirklich gelieferten und jedesmal ermittelten Gehalt zu bezahlen, indem man letzteren einfach mit dem vereinbarten Grundpreis multipliziert. So wird es auch schon vielfach bei Massenlieferungen an grössere Verbände gehandhabt. Man

bestellt Düngemittel von annähernd z. B. 7% Stickstoff und 9% löslicher Phosphorsäure mit einem Grundpreise von z. B. 1,20 M. für 1 kg Stickstoff und 0,40 M. für 1 kg lösliche, d. h. wasserlösliche Phosphorsäure, ermittelt jedesmal nach einer guten Durchschnittsprobe den Gehalt, multipliziert letzteren mit den vereinbarten Preisen und bezahlt darnach. Sind im vorstehenden Falle z. B. 6,72% Stickstoff und 9,43% lösliche Phosphorsäure gefunden worden, so werden bezahlt:

also 11,83 M. für 1 Doppelt-Ctr. = 100 kg.

Dieses an sich rationellste Verfahren lässt sich aber nicht fiberall durchführen, weil der Düngerhandel noch vielfach zersplittert ist, indem er von Zwischenhändlern betrieben wird.

2. Fall. Hier gelten andere Regeln. In diesen Fällen wird meistens ein fester Minimalgehalt garantiert und eine gewisse Gehaltsschwankung (Latitüde), z. B. $3^{\circ}/_{0}$ (d. h. in Prozenten der Bestandteile) ausbedungen, d. h. es dürfen bei garantierten $10^{\circ}/_{0}$ Stickstoff oder löslicher Phosphorsäure $0.3^{\circ}/_{0}$ oder für je $1^{\circ}/_{0} = 0.03^{\circ}/_{0}$ fehlen, ohne dass eine Rückvergütigung einzutreten braucht; wenn also statt $10^{\circ}/_{0}$ nur $9.7^{\circ}/_{0}$ gefunden werden, so liegt die Differenz innerhalb der zulässigen Gehaltsgrenzen.

Fehlen aber 0,5 %, sind also statt 10 % nur 9,5 % etc. geliefert, so muss eine Rück-

vergütung für den ganzen Mindergehalt eintreten.

Dabei gilt meistens wieder als Regel, dass der Mindergehalt des einen Bestandteiles bis zu der Höhe von $1\,^0/_0$ durch den Mehrgehalt eines anderen Bestandteiles ausgeglichen werden kann.

Wenn z. B. 7% Stickstoff und 9% lösliche Phosphorsäure bei einer Gehaltsschwankung von 3% und einer Ausgleichsbedingung von 1% für jeden Bestandteil garantiert, aber nur 6,61% Stickstoff und 9,45% lösliche Phosphorsäure geliefert sind, so wird der fehlende Gehalt von 0,39% Stickstoff zum Teil durch den Mehrgebalt von 0,45% löslicher Phosphorsäure ausgeglichen und gegengerechnet.

Bei der Berechnung kommt es weiter darauf an, welche Preise für die einzelnen Düngebestandteile vereinbart sind. Ist der Preis für 1 kg Stickstoff zu 1,20 M., der für 1 kg lösliche Phosphorsäure zu 0,40 M. vereinbart, so beträgt der Geldwert:

für den Fehlbetrag an Stickstoff
$$0.39 \times 1.20 = -0.47$$
 M. . Mehrbetrag an löslicher Phosphorsäure $0.45 \times 0.40 = +0.18$ 0.29 M.,

- d. h. es sind für je 100-kg Dünger 29 Pf. zurück zu vergüten bezw. am Preise nachzulassen.
- 3. Fall. In anderen Fällen wird aber bei einer festen allgemeinen Gehaltsgarantie kein fester Preis für die einzelnen wertbestimmenden Bestandteile, sondern ein Gesamtpreis für den Dünger vereinbart und hier muss man die Minderwertsberechnung in anderer Weise vornehmen.
- a) Handelt es sich um ein Düngemittel mit nur einem einzigen wertbestimmenden Bestandteil, so ist die Berechnung einfach. Angenommen, es besteht folgende Beziehung zwischen Garantie, Befund und Preis:

			G	arantie	Befund %	Preis für 100 kg M.
1.	Superphosphat			18	17,26	7,20
	Chilisalpeter				15,05	17,50
3.	Kainit			12,4	11,75	2,05

so kostet nach der Garantie und dem vereinbarten Preise je 1 kg:

Lösliche Phosphorsäure bei No. 1, Stickstoff bei No. 2, Kali bei No. 3
$$\frac{7.20}{18} = 0,40 \text{ M}. \qquad \frac{17,50}{15,50} = 1,13 \text{ M}. \qquad \frac{2,05}{12,4} = 0,165 \text{ M}.,$$

also sind nach dem wirklichen Gehalt der gelieferten Waare wert je 100 kg:

1. Superphosphat		$17,26 \times 0,40 = 6,90$	M.
2. Chilisalpeter .		$15,05 \times 1,13 = 17,00$	77
3. Kainit		$11.75 \times 0.165 = 1.94$	

Hierbei pflegt in den Superphosphaten die wasserunlösliche Phosphorsäure nicht berücksichtigt zu werden; falls dieselben eitratlösliche Phosphorsäure enthalten und letztere als wertbestimmend mit angesehen wird, bedarf es hierüber einer vorherigen Vereinbarung.

Im Kainit und den Kalisalzen wird nur das Kali als wertbestimmend angesehen.

b) Weniger einfach ist die Berechnung, wenn ein Düngergemisch mit mehreren wertbestimmenden Bestandteilen vorliegt und ebenfalls nur ein Pauschpreis vereinbart ist. In diesem Falle muss man für einen oder zwei der Wertbestandteile nach den zeitlichen Preisen den Geldwert berechnen, diesen vom Gesamtpreise abziehen und den Rest auf den noch vorhandenen Wertbestandteil verteilen.

Angenommen, es lautet Garantie, Befund und Preis:

α) Für Salpeter-Superphosphat.

				Preis für 100 kg Garantie	12,00 M. Befund
Stickstoff					6,58 %
Lösliche Phosphorsäure				9 ,	9,25 "

β) Für Kali-Ammoniak-Superphosphat.

	Preis für 100 kg Garantie	10,60 M. Befund
Stichstoff	. 5°/ ₀	5,11 %
Lösliche Phosphorsäure	. 10 ,	9,05 "
Kali	. 3 ,	2,71 "

Der zeitliche und örtliche Handelspreis für lösliche Phosphorsäure bezw. Kali kann leicht nach den Preisen und Gehalten der unvermischten Superphosphate bezw. Kalisalze ermittelt werden; wenn hiernach 1 kg wasserlösliche Phosphorsäure 0,40 M., 1 kg Kali 0,20 M. kostet, so sind für das Salpeter-Superphosphat $9^{\circ}/_{0}$ lösliche Ph. $= 9 \times 0,40 = 3,60$ M. wert, diese von den 12,00 M. Gesamtpreis abgezogen, bleibt 12,00 = 3,60 = 8,40 M. für $7^{\circ}/_{0}$ Stickstoff, also für $1^{\circ}/_{0} = \frac{8,40}{7} = 1,20$ M.; danach berechnet sich der Geldwert der gelieferten Waare nach dem wirklichen Befunde zu:

für	Stickstoff		$6,58 \times 1,20 = 7,90$	M.
"	lösliche Phosphorsäure		 $9,25 \times 0,40 = 3,70$	n
			im ganzen 11.60	М.

also sind statt 12,00 M. nur 11,60 M. für 100 kg zu zahlen.

β) Für das Kali-Ammoniak-Superphosphat stellt sich die Berechnung wie folgt:

 $10^{0}/_{0}$ lösliche Phosphorsäure sind wert $10 \times 0.40 - 4.00$ M., $3^{0}/_{0}$ Kali -3×0.20 = 0.60 M. Die Summe 4.00 + 0.60 - 4.60 M. von 10.60 M. Gesamtpreis abgezogen, 10.60 - 4.60 = 6.00 M. ist Restwert für $5^{0}/_{0}$ Stickstoff; also kostet 1 kg des letzteren 1.20 M.

Hieraus ergiebt sich der Geldwert der gelieferten Ware nach dem Befunde:

für	Stickstoff			$5,11 \times 1,20 = 6,13$ M.
	lösliche Phosphorsäure			
77	Kali			$2,71 \times 0,20 = 0,54$,
				im ganzen 10.29 M.,

d. h. statt 10,60 M. sind nur 10,29 M. für 100 kg zu zahlen.

4. Knochenmehl. Das Knochenmehl setzt sich aus mit Leimsubstanz durchwachsenem Kalkphosphat zusammen. Hier giebt es für den Stickstoff und die Phosphorsäure im isolierten Zustande keine Einzelpreise.

Man muss daher bei einem Mindergehalt entweder von dem Preise des Stickstoffs in einem ähnlichen Düngemittel, z. B. Hornmehl, worin ebenfalls nur der Stickstoff als wertbestimmend angesehen wird, ausgehen, oder man legt für die Phesphorsäure einen hypothetischen Wert, der zwischen dem der unlöslichen und wasserlöslichen Phosphorsäure liegt, zu Grunde, berechnet hiernach den Geldwert dieses Bestandteiles und verrechnet den Rest auf den anderen Bestandteil.

Angenommen ein Knochenmehl mit einer Garantie von 4,50%, Stickstoff und 20%, Phosphorsäure ist zu 11,00 M. für 100 kg verkauft, die Analyse der gelieferten Ware aber hat 3,96%, Stickstoff und 20,98%, Phosphorsäure ergeben.

Wenn Hornmehlstickstoff zur Zeit etwa 1,00 M. pro 1 kg kostet, so sind die garantierten $4,50 = 1,00 \times 4,50 = 4,50$ M. wert; es bleiben also 11,00 = 4,50 = 6,50 Mk. für 20% Phosphorsäure oder für 1% = 6,50 = 0,33 M. übrig.

Die gelieferte Waare ist hiernach wert:

für Stickstoff 3,96
$$\times$$
 1,00 = 3,96 M. , Phosphorsäure 20,98 \times 0,33 = 6,92 , im ganzen 10,88 M.

Oder man nimmt für Phosphorsäure den hypothetischen Wert z. B. 0,30 M. für 1 kg an und berechnet nach der Garantie und dem Preise den Wert des Stickstoffs.

Auf diese Weise sind 20 kg Phosphorsäure 6,00 M. wert; diese von 11,00 M. abgezogen, also 11,00-6,00=5,00 bleibt 5,00 M. für $4,5\,^{\circ}/_{0}$ Stickstoff, also sind für 1 kg Stickstoff $=\frac{5,00}{4.5}=1,11$ M. zu berechnen.

Die gelieferte Waare hat demnach Geldwert:

für	Stickstoff				$3,96 \times 1,11 = 4,40$	M.
n	Phosphorsäure				$20,98 \times 0,30 = 6,29$	n
					Summe 10.69	М.,

d. h. statt 11,00 M. sind nur 10,69 M. für 100 kg zu zahlen.

Bei Knochenmehl empfiehlt sich unbedingt zu fordern, dass der fehlende Stickstoff nur bis zu 0,5% durch ein Mehr an Phosphorsäure ausgeglichen werden kann, denn bei den entleimten Knochenmehlen nimmt die Phosphorsäure in dem Masse zu, als der Stickstoff abnimmt. Diese können aber nicht mehr als gleichwertig mit dem nicht entleimten Normalknochenmehl angesehen werden, weil die Wirkung des Knochenmehles überhaupt zweifellos um so besser und rascher ist, je mehr Leim auf das mit demselben durchwachsene Kalkphosphat entfällt, denn die Lösung des letzteren wird durch die Fäulnis des Leimes bewirkt und je grösser dieser, desto stärker die Fäulnis. 1)

5. Thomasphosphatmehl. Das Thomasphosphatmehl sollte nur mehr nach Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure als Grundlage für die Geldwertsberechnung verkauft und nur eine Entschädigung verlangt werden können, wenn an dem garantierten Gehalt mehr als $^{1}/_{2}$ $^{0}/_{0}$ fehlt.

Der Mindergeldwert berechnet sich dann einfach nach Massgabe des Garantiegehaltes und des vereinbarten Preises. Weil aber der Ankauf des Thomasphosphatmehles nach citratlöslicher Phosphorsäure noch nicht allgemein geworden ist, so sollte man wenigstens den Wert der Thomasphosphatmehle nach dem Gehalt an Feinmehl-Phosphorsäure bemessen.

¹⁾ Dieses gilt aber nur für den mit dem Kalkphosphat durchwachsenen Leim, nicht aber für den in Form von Hornmehl, Fleisch etc. mechanisch beigemengten Leim.

Werden z. Z. 75% Feinmehl als Minimum und z. B. 17% Phosphorsäure, also $\frac{75 \times 17}{100} = 12,75^{\circ}/_{\circ}$ Feinmehl-Phosphorsäure garantiert und kosten 100 kg eines solchen

Thomasmehles 3,80 M., so kostet 1 kg Feinmehl-Phosphorsäure $\frac{3,80}{12.75} = 0,298$ M. oder

Sind nun geliefert:
Phosphorsäure Feinmehl Feinmehl = Phosphorsäure 66,50 0/0 17,12% 11,38 %, 80,15 " 15,11 " 12,11 ,

so werden also für 100 kg statt 3,80 M. bezahlt:

Fall a) $11.38 \times 0.298 = 3.39$ M., Fall b) $12.11 \times 0.298 = 3.61$ M.

Auf diese Weise kommt das Fehlende an dem einen Bestandtsile und das Mehr an dem anderen gleichzeitig zur Geltung und zwar für Verkäufer und Käufer in gleich rationeller Weise.

Wenn daher Kaufabschlüsse nach Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure noch nicht allgemein angängig sind, so sollten diese wenigstens nach Feinmehl-Phosphorsäure abgeschlossen werden, denn die Phosphorsäure im Grobmehl hat nur einen untergeordneten Wert von etwa 1/7-1/10 der Feinmehl-Phosphorsäure.

Massregeln für die Düngerkontrolle.

Da der Düngerhandel in Deutschland noch nicht wie in Amerika, Frankreich und Belgien gesetzlichen Bestimmungen unterliegt, so ist der deutsche Landwirt auf Selbstschutz angewiesen und wird die Kontrolle bis jetzt durch eigens von ihm geschaffene Anstalten (durch die landw. Versuchsstationen) nach einem privaten Abkommen zwischen diesen und den Düngerfabriken bezw. Handelsfirmen gehandhabt.

Hierbei empfiehlt sich, gewisse allgemein gültige Massregeln zu treffen, welche einerseits den Landwirt vor Übervorteilung, andererseits den reellen Fabrikanten vor verwerflicher Konkurrenz schützen.

Als solche Massregeln sind zu beachten:

- 1. dass die Bezeichnung der Dünger voll und ganz der Natur derselben entspricht. Dieses betrifft:
- a) in erster Linie den Peruguano. Mit dem Namen Peruguano oder schlechtweg "Guano", worunter fast stets der Peruguano verstanden wird, sollten nur solche Düngemittel zugelassen werden, welche ausser Schwefelsäure zum Aufschliessen keine anderen Zusätze erhalten haben. Haben stickstoffhaltige Guanosorten (also Peru-, Saldanha-Bayoder Ichaboeguano) stickstoffhaltige Zusätze wie Ammoniaksalz, Salpeter etc. erfahren, so sollten diese Mischungen deutlich durch Zusätze, z. B. "gemischter" Guano, "Ammoniak"oder "Salpeter"-Guano" gekennzeichnet werden.

Alle Düngemittel, welche aus stickstofffreien Phosphatguanos gewonnen sind, sollten nicht die einfache Bezeichnung "Guano" führen dürfen; sie müssen entweder einen Zusatznamen führen, welcher ihren Fundort andeutet, also Baker- oder Méjillones- etc., Guano-Superphosphat, oder der Zusatz "Guano" fällt ganz weg, indem sie einfach als Superphosphat (Ammoniak- oder Salpeter-Superphosphat) bezeichnet werden. Denn die stickstofffreien Guano-Phosphate stehen den Mineral-Phosphaten näher als den stickstoffhaltigen Guanos, und ist es nicht zulässig, ihnen einfach den Namen Guano-Superphosphat, Ammoniakguano etc. beizulegen, weil danach angenommen werden kann, dass sie aus den seit langem in höherem Rufe stehenden N-haltigen Guanosorten gewonnen sind.

- b) Die einzelnen Knochenmehlsorten des Handels sollten als Normal-Knochenmehle oder No. 0, als einfache "Knochenmehle" und als "entleimte Knochenmehle" nach S. 155 u. f. unterschieden werden.
- c) Unter der Bezeichnung "Thomasschlackenmehl" oder Thomasphosphatmehl sind nur diejenigen Dünger zuzulassen, welche aus wirklicher Thomasschlacke gewonnen sind. Alle anderen Phosphatmehle, welche durch Zerkleinern von Mineral-Phosphaten oder aus sonstigen phosphorsäurehaltigen Schlacken gewonnen sind, sollten durch einen Zusatz, z. B. Mineralphosphatmehl, "Koprolithenmehl" etc. unterschieden werden.

- d) Mit der Bezeichnung Knochenmehl-Superphosphat, Ammoniak- oder Salpeter-Superphosphate etc. sind nur solche Superphosphate zuzulassen, welche den Stickstoff wirklich und ganz in Form von Knochenmehl, bezw. Ammoniak, bezw. Salpeter enthalten etc.
- 2. An den Säcken bezw. Behältern sollen deutlich sichtbar die Bezeichnungen der Düngemittel, welche ihrer Natur nach den vorstehenden Normen entsprechen, zu lesen sein. Dabei empfiehlt sich, nur runde Gewichte von 50, 75 oder 100 kg zuzulassen.

3. An den Säcken sollen Garantiezettel angebracht sein, welche genau den Gehalt

- an den wertbestimmenden Bestandteilen angeben, nämlich: a) Bei Superphosphaten den Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure; falls
- die sog. zurückgegangene oder citratlösliche Phosphorsäure und ferner auch die unlösliche Phosphorsäure berücksichtigt werden sollen, ist auch deren Gehalt anzugeben. Eine Angabe, aus welchem Rohmaterial das Superphosphat hergestellt ist, ist nicht erforderlich.
 - b) Bei Präcipitaten der Gehalt an citratlöslicher und Gesamt-Phosphorsäure.
- c) Bei Thomasphosphatmehl der Gehalt an Gesamt-Phosphorsäure, Feinmehl und citratlöslicher Phosphorsäure.
- d) Bei den Knochenmehlen, bei Fleischdungermehl bezw. Fleischknochenmehl, sog. Fischguano, der Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure.
- e) Bei rohem bezw. gemahlenem Peruguano, Saldanha-Bay-, Ichaboeguano etc., bei Poudrette und Fäkalguano der Gehalt an Stickstoff, Gesamt-Phosphorsäure und auch der Gehalt an Kali und wasserlöslicher Phosphorsäure, falls die Wertberechnung der beiden letzten Bestandteile verlangt wird.
- f) Bei aufgeschlossenem Peruguano, bei stickstoffhaltigen Superphosphaten der Gehalt an Stickstoff und wasserlöslicher Phosphorsäure, wie auch an Kali, falls letzteres zu berücksichtigen ist.

Bei Ammoniak-Superphosphaten ist anzugeben, wie viel Ammoniak-Stickstoff, bei Salpeter-Superphosphaten, wie viel Salpeter-Stickstoff, bei Gemischen beider, wie viel Ammoniak- und wie viel Salpeter-Stickstoff etc. vorhanden ist.

- g) Chilisalpeter und Ammoniaksalz (schwefelsaures Ammoniak) unterliegen, wenn sie in Original-Verpackung geliefert werden, nicht diesen Bestimmungen; dagegen muss auch bei ihnen, wenn sie in irgend einer Weise zubereitet werden, neben der Bezeichnung auch der Gehalt an Stickstoff an den Säcken bezw. Behältern angegeben werden.
- h) Bei Blutmehl, Hornmehl, Ledermehl, Wollstaub und anderen N-haltigen Düngern ist, wenn sie für den landwirtschaftlichen Verbrauch bestimmt sind, der Gehalt an Stickstoff anzugeben.
- i) Bei kalihaltigen Düngemitteln ist der Gehalt an Kali (nicht an schwefelsaurem oder Clorkalium) anzugeben.
- k) Bei Superphosphatgips, Phosphatgips der Gehalt an löslicher bezw. unlöslicher Phosphorsäure und Gips.
- 4. Ein der Garantie gegenüber nachgewiesener Mindergehalt an wertbestimmenden Bestandteilen ist nach dem berechneten Werte zu vergüten. Ein etwaiger Überschuss des einen wertbestimmenden Bestandteiles darf zu Gunsten eines gleichzeitig vorkommenden Mindergehaltes an einem anderen gerechnet werden, und zwar soll ein Überschuss von wasserlöslicher Phosphorsäure bis zu 0,5 vom Hundert und von Stickstoff bis zu 0,25 vom Hundert dem Werte nach in dieser Weise in Rechnung gestellt werden.

In allen Düngemitteln ist eine Abweichung von dem gewährleisteten Gehalte (Latitude) bei wasserlöslicher und unlöslicher Phosphorsäure, sowie bei Kali bis zu 0,4 vom Hundert, bei Stickstoff bis zu 0,2 vom Hundert gestattet, ohne dass der Abnehmer hierfür eine Entschädigung beanspruchen kann. Übersteigt der Mindergehalt diese Zahlen, so ist in allen Fällen der volle Fehlbetrag zu vergüten.

Die Gehaltsschwankung (Latitüde) darf nur beansprucht werden, wenn dieselbe im Kaufvertrage ausdrücklich ausbedungen wurde. Dieselbe fällt aus, sobald eine Ausgleichung (Kompensation) in Anspruch genommen wird.

Bei Verkauf nach Prozenten sind Kompensation und Latitüde nicht gestattet. (Nach dem vom Verband deutscher Versuchs-Stationen aufgestellten "Entwurf von Grundzügen für Dünger-Kontroll-Verträge". Landw. Versuchs-Stationen 1895, Bd. 45, S. 332.)

Pflanzenasche.

Die Asche der Pflanzen, von tierischen Stoffen und Brennmaterialien.

I. Die Pflanzenasche.

I. Die Vorbereitung.

Als Vorbereitung der pflanzlichen Stoffe zur Veraschung muss man eine möglichst sorgfältige Reinigung derselben vornehmen; man kann hierauf nicht genug Mühe und Umsicht verwenden, da eine Beimischung von thonigen und sandigen Stoffe die Analyse der Asche sehr erschwert und die Genauigkeit derselben wesentlich beeinträchtigt. Wurzeln und Knollen sind durch vorsichtiges Reiben mit weichen Bürsten unter Wasser und wiederholtes Abspülen mit destilliertem Wasser von allen erdigen Beimengungen zu befreien und sodann mit einem weichen Leinwandtuche abzutrocknen. Von Blättern und Stengeln entfernt man den Staub etc., soweit die Beschaffenheit derselben solches gestattet, durch Abwischen mit einem weichen Pinsel oder Tuche unter Anwendung eines möglichst gelinden Druckes. Samenkörner, namentlich die grösseren Sorten, kann man mit destilliertem Wasser übergiessen, darin einige Minuten lang aufrühren, dann aber sofort, bevor die Feuchtigkeit eindringt und ein Aufweichen der Samenkörner bewirkt wird, auf einem Siebe abtropfen lassen, auf Fliesspapier legen und rasch wieder zwischen weichen Tüchern abtrocknen.

Grüne Blätter und Kräuter und ebenso in möglichst dünne Scheiben zerschnittene Rüben lässt man, an Fäden aufgehängt, im Trockenschranke bei 50—60 ° austrocknen. Kartoffeln müssen in Stückchen und Scheiben zerteilt und in grossen Porzellanschalen auf dem Dampfbade oder im Trockenschranke bei 50—60 ° von ihrem Wassergehalt befreit werden; sie lassen sich hierauf, ebenso wie die getrockneten Rüben, leicht zu Pulver zerstossen, welches jedoch nicht zu fein sein darf, damit es beim Veraschen sich hinreichend locker erhält und nicht fest zusammensetzt. Die getrockneten Blätter, Kräuter, sowie die Heu- und Stroharten werden zunächst mit der Schere oder mittelst eines sonst geeigneten Apparates in Stückchen zerschnitten und das Ganze gut durcheinander gemischt. Die lufttrocknen Samenkörner muss man im Mörser zu einem groben Pulver zerstossen oder nur einfach quetschen, wodurch die Verbrennung sehr erleichtert und ein Umherspringen derselben beim Erhitzen vermieden wird.

2. Das Verbrennen.

a) Verbrennen ohne Zusatz. Das Verbrennen der so vorhereiteten Pflanzenstoffe wird mit 50—100 g Substanz am besten in einer geräumigen Platinschale und

zwar über dem freien Feuer der Lampe vorgenommen, indem man zunächst mehrere Stunden und länger nur eine ganz schwache Flamme einwirken lässt. Es findet hierbei eine sehr langsame Verkohlung statt, die Verbrennungsgase entwickeln sich ruhig und gleichförmig und die Masse behält eine lockere Beschaffenheit. Sobald die Gasentwicklung grossenteils aufhört, steigert man die Hitze allmählich, jedoch keineswegs bis zum Glühen, und bewirkt dadurch in der Regel, dass die Kohle in der lockeren Masse vollständig verbrennt, wenigstens, wenn man es mit Aschenarten zu thun hat, welche, wie die der meisten Futterkräuter, Holzarten und Rübenarten, reich sind an kohlensauren Salzen, und wenn die Hitze sorgfältig reguliert worden ist, so dass ein Schmelzen der Asche in keiner Weise stattfindet. Im Fall jedoch eine vollständige Verbrennung der kohligen Teilchen bei derartigen Pflanzen langsam und schwierig erfolgt, so erreicht man dieselbe fast ohne Ausnahme, wenn man die kohlige Masse in der Platinschale mit einem Pistill zerdrückt, letzteres mit Wasser abspült und die mit Wasser angefeuchtete kohlige Masse im Wasserbade eintrocknet und weiter glüht.

Oder man zieht die kohlige Masse besonders bei solchen Pflanzenaschen, welche, wie die phosphorsäure- und kieselsäurereichen, entweder leicht zusammensintern oder schwer verbrennen, mit Wasser aus, verbrennt den auf einem thunlichst aschefreien Filter verbliebenen kohligen Rückstand weiter, vereinigt die so weiss gebrannte Asche mit der wässerigen Lösung, verdampft das Ganze, glüht schwach und wägt.

Am einfachsten lassen sich die kohligen Ascherückstände weiss brennen und von Kohlenresten durch Anwendung eines schwachen Stromes von Sauerstoffgas befreien.

Man bereitet das Sauerstoffgas sehr rasch und einfach aus Wasserstoffsuperoxyd¹) unter Zusatz von etwas Ammoniak und allmählichem Zufluss von Kaliumpermanganat-Lösung. Das Sauerstoffgas wird aus einem kleinen Gasometer mittelst eines Gummischlauches und einer in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre in sehr schwachem Strom auf die schwach geglühte kohlehaltige Masse geleitet, indem man die Glasröhrchenspitze in der Schale herumführt. Auf diese Weise verbrennt die Kohle sehr ruhig, ohne dass viel Sauerstoff verbraucht wird.

Mitunter wird auch zum Weissbrennen der Asche bei gelinder Hitze Ammoniumnitrat in kleinen Portionen zugesetzt, indes findet hierbei leicht ein Verstäuben der Asche aus der Schale statt.

b) Verbrennen unter Zusatz von Natriumkarbonat. Beim Einäschern der Pflanzenstoffe für sich allein verflüchtigt sich leicht ein Teil des Chlors wie Schwefels und kann sich auch der etwa in organischer Verbindung vorhandene Phosphor der Oxydation zu Phosphorsäure entziehen. Um daher für diese drei Bestandteile thunlichst genaue Resultate zu erhalten, durchfeuchtet man die Pflanzenstoffe (20—50 g) in einer geräumigen Platinschale mit einer Lösung von chemisch reinem, d. h. chlor-, schwefelsäure- und phosphorsäurefreiem Natriumkarbonat (etwa 50 g wasserfreies Natriumkarbonat pro Liter enthaltend) unter Zusatz von etwas ebenso reiner Natronlauge, trocknet vollständig im Wasserbade ein und verkohlt über einer Spiritusflamme. Letztere empfiehlt sich — besonders bei quantitativen Bestimmungen des Schwefels bezw. der Schwefelsäure in den durch Hütten- oder

¹⁾ Dasselbe wird mit 30 Volum-Prozent geliefert von der chemischen Fabrik von Königswarter & Ebell in Linden vor Hannover. Aus 100 ccm des 30 volumprozentigen Wasserstoffsuperoxyds, ca. 30 ccm Kaliumpermanganat-Lösung (2,3 g pro 1 l) und etwas Ammoniak gewinnt man ca. 31/2 l Sauerstoff.

Steinkohlenrauch beschädigten Pflanzenbestandteilen — aus dem Grunde, weil das Leuchtgas durchweg Schwefel-Verbindungen enthält, welche sich in der Flamme zu Schwefelsäure oxydieren und den Gehalt der Einäscherungsmasse an dieser vermehren können.

Nachdem die Masse verkohlt ist, zerdrückt man dieselbe in der Platinschale mit dem Pistill, durchfeuchtet sie unter Abspülen des letzteren mit Wasser, trocknet auf dem Wasserbade ein und verbrennt weiter unter Anwendung des unter 2 a erwähnten schwachen Sauerstoffstromes.

- c) Vielfach ist und wird auch noch jetzt zur vollständigen Verkohlung der Pflanzenstoffe besonders in den kieselsäure- und phosphorsäurereichen Pflanzenaschen eine wässerige Lösung von Ätzbaryt angewendet, womit die Masse durchfeuchtet wird. Der auf diese Weise in die Asche übergehende Ätzbaryt bezw. das sich bildende Baryumsulfat erschwert aber die Untersuchung der Asche auf die einzelnen Bestandteile sehr, ohne dass diese Art Einäscherung genauere Resultate liefert, als die unter 2 b beschriebene.
- d) Zur Ermittelung des Gesamt-Schwefels ist auch vorgeschlagen, in einer Platinschale vorerst ca. 6 g chemisch reines Kalihydrat und 3 g reinen Salpeter bei möglichst gelinder Hitze zusammenzuschmelzen und in die Schmelze ganz allmählich kleine Mengen der gepulverten Pflanzenmasse bis zu 4 g einzutragen. Nachdem die ganze Masse mit dem Ätzkali zusammengeschmolzen ist, wird noch etwas stärker erhitzt bis zum Weissbrennen, erkalten gelassen, die Schmelze mit verdünnter Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, um die Kieselsäure abzuscheiden, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Diese Methode kann bei sehr wichtigen Schwefelbestimmungen, z. B. bei Rauchbeschädigungen, zur Kontrolle der durch Einäscherung nach 2b erhaltenen Resultate dienen.

Auch empfiehlt sich das Einäschern in der Kalihydrat-Salpeterschmelze, wenn in den betreffenden Pflanzen oder Pflanzenteilen Metalle bestimmt werden sollen, welche, wie Zink, Blei und Arsen, durch einfaches Einäschern eine Verflüchtigung erfahren können.

8. Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Asche (d. h. der ohne jeglichen Zusatz dargestellten Asche).

Von den Pflanzenstoffen wird so viel verbrannt, dass man ca. 4—6 g Asche erhält. Diese wird nach dem Weissbrennen und Wägen aufs innigste verrieben und dient von dem Gemisch:

a) ca. 1 g zur Bestimmung der Kohlensäure. Dieselbe kann wie bei Boden (S. 17 α) am einfachsten aus dem Gewichtsverluste bestimmt werden. Am genauesten ist die Austreibung und quantitative Auffangung in konzentrierter Kalilauge (vergl. S. 17 β).

Wenn es auf eine ganz genaue Bestimmung des Chlors nicht ankommt und dasselbe in der ohne Zusatz von Natriumkarbonat und Natronlauge dargestellten Asche bestimmt werden soll, so kann man die Kohlensäure auch statt mit Salzsäure mit salzsäurefreier Salpetersäure austreiben und im Filtrat der salpetersauren Lösung nach Ermittelung der Kohlensäure das Chlor durch Fällung mit Silbernitrat oder massanalytisch nach J. Volhard bestimmen.

b) Sand, Kohle, Kieselsäure und Reinasche. Weitere 3-4 g Asche befeuchtet man in einer Kochflasche mit konzentrierter Salpetersäure, übergiesst mit starker Salzsäure und digeriert eine Zeit lang bei anfangender Kochhitze.

Hierauf wird das Ganze in eine Porzellanschale gespült und bis zur Trockne, zuletzt im Wasserbade, unter Zerteilung aller Klümpchen verdampft; die trockne Masse lässt man längere Zeit im Trockenschranke stehen, feuchtet sodann mit konzentrierter Salzsäure an und zieht mit Wasser aus. Die ungelösten Stoffe (Kieselsaure, Sand und geringe Mengen Kohle) werden auf einem vorher bei 1100 getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, mit dem Filter bei 110° getrocknet und gewogen. Nach dem Trocknen lässt sich der Inhalt des Filters ziemlich vollständig von dem letzteren ablösen; er wird in einer geräumigen Platinschale mehrmals mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Natrium, unter Zusatz von etwas Natronlauge ausgekocht, die Flüssigkeit durch dasselbe Filter filtriert, der Rückstand (Sand und Kohle) ausgewaschen, wieder bei 1100 getrocknet und schliesslich das Filter nebst der Kohle¹) verbrannt, so dass die sandige Masse für sich allein zurückbleibt. Die Kieselsäure wird aus der alkalischen Lösung wieder abgeschieden, indem man mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft, einige Zeit im Luftbade erhitzt, den Rückstand mit etwas angesäuertem Wasser auskocht und dem Gewichte nach bestimmt.

Die Differenz zwischen Gesamtasche minus (Kohlensäure + Sand + Kohle) giebt die Menge "Reinasche".

Die von den unlöslichen Stoffen abfiltrierte Flüssigkeit wird auf ein bestimmtes Volumen, z.B. 500 ccm gehracht, und dienen hiervon aliquote Teile, nämlich:

c) Etwa 200 ccm zur Bestimmung von Eisenoxyd, Kalk und Magnesia etc. Die salzsaure Lösung wird annähernd mit Ammoniak neutralisiert, dann mit Ammoniumacetat versetzt, gelinde erwärmt und das ausgeschiedene phosphorsaure Eisen $(\mathrm{Fe_2(PO_4)_2})$ abfiltriert, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Hälfte der gewogenen Menge wird als "Eisenoxyd" berechnet.

Das Filtrat versetzt man event. unter Zusatz von etwas Essigsäure mit hinreichendem oxalsauren Ammon, erhitzt bis zum anfangenden Kochen und bestimmt den Kalk nach S. 29 No. 3.

Das Filtrat vom oxalsaurem Calcium wird bis auf etwa 150 ccm konzentriert, mit phosphorsaurem Natrium — in den meisten Fällen genügt die bereits vorhandene Phosphorsäure — versetzt, mit Ammoniak übersättigt, etwa 12 Stunden stehen gelassen und die Magnesia in üblicher Weise als pyrophosphorsaures Magnesium gewogen.

Enthält die Asche deutliche Mengen Mangan, ohne dass dieses vorher ausgefällt wurde, so setzt man nach Fällung mit Ammoniumoxalat²) 20 ccm Citronensäurelösung (500 g im Liter) hinzu, neutralisiert mit Ammoniak, setzt event. unter beständigem Umrühren noch phosphorsaures Natrium hinzu und schliesslich noch $^{1}/_{5}$ Volumen $^{1}/_{0}$ iges Ammoniak. Auf diese Weise geht kein Mangan in den Magnesium-Ammoniumphosphat-Niederschlag mit über.

Soll neben dem Eisenoxyd auch Thonerde, welche vielfach, besonders in Aschen von Pilzen aufgeführt wird, bestimmt werden, so fällt man eine 2. Portion

¹⁾ Die Menge der Kohle darf für 4—6 g Asche höchstens einige Centigramm ausmachen; ist die Menge eine grössere, so bleiben in der Kohle selbst nach längerem Auswaschen derselben leicht Phosphorsäure und alkalische Salze zurück, infolgedessen die Analyse ungenau ausfallen kann.

²⁾ In diesem Falle ist auch der ausgefällte Kalk noch besonders auf Mangan zu prüfen.

der Aschelösung — womöglich die doppelte Menge — nach annähernder Neutralisation mit Ammoniak oder Natriumkarbonat, mit Ammonium- oder Natriumacetat, löst den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, reduciert mit chemisch reinem Zink und titriert das Eisen mit Chamäleon (vergl. S. 26). Die Menge Thonerde ergiebt sich aus der Differenz, indem man von der aus der gewogenen phosphorsauren Thonerde + Eisenoxyd berechneten Menge — der Hälfte des Niederschlages — die titrierte Menge Eisenoxyd abzieht.

Soll auch Mangan bestimmt werden, so geschieht dieses in der von Eisenoxyd und Thonerde befreiten essigsauren Lösung nach S. 28.

Bei Pflanzenbeschädigungen durch industrielle Abwässer oder Hüttenrauch — die Metallvitriole scheinen ebenso wie die Schwefelsäure und schweflige Säure durch die Blätter aufgenommen zu werden — wird vielfach zum Nachweise dieser Beschädigungen auch die Bestimmung von Blei oder Kupfer, oder Zink (mitunter auch von Arsen) notwendig. Zwar kommen Kupfer und Zink als natürliche Bestandteile in sehr geringer Menge ziemlich stark verbreitet in den verschiedensten Pflanzen vor; diese Menge ist aber bedeutend höher, wenn es sich um derartige Beschädigungen handelt. 1) Um für solche Fälle in der Beurteilung sicher zu gehen, untersucht man als Gegenproben gesunde Pflanzen und Pflanzenteile derselben Art, welche in der Nähe unter denselben Boden- und klimatischen Verhältnissen, aber so gewachsen sind, dass sie dem vermuteten schädlichen Einfluss nicht ausgesetzt waren.

Man fällt Kupfer und Blei in der mässig salzsauren (für Blei auch in der schwach salpetersauren) Lösung durch Schwefelwasserstoff, trennt und bestimmt beide nach S. 44. Wenn erforderlich, prüft man den Schwefelwasserstoff-Niederschlag auf Arsen und bestimmt dieses in bekannter Weise als "Schwefelarsen" oder "arsensaures Ammon-Magnesium" nach S. 170.

Wenn von schweren Metallen nur Zink zugegen ist, so fällt man, wie vorhin angegeben ist, Eisenoxyd + Thonerde als phosphorsaure Salze mit Ammoniumoder Natriumacetat, leitet in das essigsaure Filtrat Schwefelwasserstoff, sammelt das ausgeschiedene Schwefelzink, löst dieses in verdünnter Salzsäure, indem man den Schwefel mit etwas chlorsaurem Kalium oxydiert, versetzt mit überschüssigem Ammoniak und filtriert den event. entstehenden Niederschlag ab, macht die ammoniakalische Lösung essigsauer und fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff. Der so gesammelte und mit Schwefelwasserstoff ausgewaschene Niederschlag ist als reines Schwefelzink anzusehen; es wird entweder nach dem Glühen im Wasserstoffstrome als solches bestimmt oder in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Oxydation des Schwefels mit einigen Körnchen chlorsauren Kaliums gekocht, das Zink mit keinem zu grossen Überschuss von Natriumkarbonat gefällt und, wie üblich, als Zinkoxyd gewogen.

- d) Phosphorsäure. 100 ccm oder 200 ccm der obigen Lösung von 500 ccm werden mit Ammoniak neutralisiert, mit Salpetersäure wieder angesäuert und die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt (S. 143).
- e) Schwefelsäure und Alkalien. 100 ccm der obigen Lösung werden zum Kochen erhitzt und darin die Schwefelsäure in üblicher Weise mit Chlorbaryum gefällt. Falls keine absolut genaue Bestimmung der Schwefelsäure bezw. des Schwefels erforderlich ist, wird das ausgefällte Baryumsulfat filtriert etc. und

¹) Auch sind die betreffenden Böden, in welchen die Pflanzen bezw. Bäume gewachsen sind, auf diese Bestandteile zu untersuchen.

gewogen. Für genaue Bestimmungen der Schwefelsäure verwendet man die unter Zusatz von Natriumkarbonat und etwas Natronlauge dargestellte Asche und verfährt nach No. 4.

Im Filtrat von Baryumsulfat werden Kali und Natron nach S. 31 getrennt und bestimmt, jedoch muss vor dem Zusatz von Ammon und Ammoniumkarbonat noch mehr oder weniger Eisenchlorid zugesetzt werden, um alle Phosphorsäure zu entfernen.

4. Bestimmung der Säuren in der durch Verbrennen mit Natriumkarbonat nach 2 b dargestellten Asche.

Man löst die Asche unter Bedecken der Platinschale — oder wenn man die Asche mit Wasser in eine grössere Porzellanschale gespült hat — unter Bedecken dieser mit einem Uhrglase in Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, lässt einige Stunden in gelinder Wärme stehen, filtriert auf ein bestimmtes Volumen (etwa 200 ccm) und fällt in der einen Hälfte das Chlor mit Silberlösung, in der anderen Hälfte erst die Schwefelsäure mit Baryumnitrat und im Filtrat davon die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (S. 143); oder man fällt in der einen Hälfte erst die Schwefelsäure mit chlorfreier Baryumnitratlösung und im Filtrat das Chlor mit Silberlösung, in der anderen Hälfte die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Bei Beurteilung der Frage, ob Pflanzen bezw. Bäume durch saure Gase (Rauch- oder Fabrikgase) beschädigt sind und sich durch einen Mehrgehalt an Chlor oder Schwefelsäure auszeichnen, müssen stets dieselben Pflanzenteile, welche in der Nähe unter denselben Bodenverhältnissen gewachsen sind, in gleicher Weise untersucht werden. Auch die betreffenden Böden sind auf diese Bestandteile zu untersuchen, weil das Mehr in den fraglichen Pflanzen auch vielleicht aus dem Boden herrühren kann. (Vergl. weiter unten Kapitel: "Beschädigung der Vegetation durch Rauch und Staub".)

5. Untersuchung der unter Zusatz von Barythydrat dargestellten Asche.

Hat man die Asche unter Zusatz von Baryt dargestellt, wie es bei den an Kieselsäure oder an phosphorsauren Alkalien reichen Aschenarten zu geschehen pflegt, so behandelt man dieselbe wie oben (S. 188 unter 3 b) mit konzentrierter Salpeter-Salzsäure und dampft die Lösung bis zur Trockne ein. Die nach dem Eintrocknen unlöslichen Stoffe (Kieselsäure, Sand, schwefelsaures Baryum und Kohle) werden mehrmals mit chemisch reinem kohlensaurem Natrium unter Zusatz von etwas Ätznatron ausgekocht, die zurückbleibende Masse auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und ausgewaschen, hierauf mit verdünnter heisser Salzsäure extrahiert, wieder ausgewaschen (die salzsaure Flüssigkeit ist in einem besonderen Gläschen aufzufangen), bei 110° getrocknet, gewogen und nach dem Verbrennen der Kohle abermals gewogen. Die Kieselsäure findet man nach Abscheidung aus der alkalischen Flüssigkeit durch direkte Wägung, sowie die Schwefelsäure in dem Filtrat von der Kieselsäure durch Ausfällen mittelst Chlorbaryum.

Die von den unlöslichen Stoffen (Kieselsäure, schwefelsaures Baryum etc.) abfiltrierte Flüssigkeit wird wie unter 3 b und 3 c untersucht. Bei dem Teil des Filtrats, in welchem Kalk und Magnesia bestimmt werden soll, wird erst der Baryt durch verdünnte Schwefelsäure (1:300), wobei ein Überschuss zu vermeiden ist, ausgefällt, das Filtrat thunlichst mit Ammoniak neutralisiert, mit Ammoniumacetat versetzt und wie unter 3 c weiter behandelt.

6. Bestimmung der fertig gebildeten Schwefelsäure.

Die meisten Kulturpflanzen enthalten nur wenig fertig gebildete Schwefelsäure; einige jedoch, wie namentlich die Cruciferen, bilden eine Ausnahme. Wenn man die Menge dieser Schwefelsäure in der Pflanze und auch das Chlor. welches, wie bereits bemerkt, bei der gewöhnlichen Methode des Einäscherns grossenteils verloren geht, bestimmen will, so kann dieses annähernd in der Weise geschehen, dass man die getrockneten und fein zerteilten pflanzlichen Stoffe mit kaltem, salpetersäurehaltigem Wasser möglichst vollständig auszieht. Eine etwa 2 Fuss lange und 11/2-2 cm im Durchmesser haltende Glasröhre wird an dem einen Ende ausgezogen oder auch mit einem Kork, in welchen ein mit Kautschukröhre und Quetschhahn versehenes Glasröhrchen eingefügt ist, verschlossen. In das Ende der Glasröhre schiebt man ein wenig Baumwolle, die vorher mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgekocht worden ist, und bringt dann 8-10 g des fein zerteilten pflanzlichen Stoffes in den Apparat. Man füllt nun die Glasröhre, indem man den Quetschhahn geschlossen hält, mit dem salpetersäurehaltigen Wasser (gewöhnliche reine Salpetersäure und Wasser etwa wie 1:20) und lässt die Masse damit einige Stunden lang einweichen; hierauf öffnet man den Quetschhahn und lässt etwas von der Flüssigkeit ausfliessen, so dass eine neue Portion der verdünnten Salpetersäure mit der Pflanzenmasse in Berührung kommt. während die Röhre aufs neue gefüllt wird. Diese Behandlung wird wiederholt, bis eine Probe der abfliessenden Lösung entweder gar nicht oder doch nur ganz schwach mit Silberlösung opalisiert. Die Flüssigkeit wird alsdann zuerst mit salpetersaurem Baryum und dann mit Silberlösung, oder umgekehrt zuerst mit Silberlösung und dann, nach Abscheidung des überschüssigen Silbers, mit Chlorbaryum gefällt.

Jeder der beiden Niederschläge, besonders aber das Chlorsilber, wenn die Menge desselben einigermassen bedeutend ist, muss von dem Filter sorgfältig getrennt und nach dem Trocknen mit reinem, kohlensaurem Natrium geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen, die abfiltrierte Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt und abermals mit der Silberlösung gefällt.

7. Bei der Berechnung und Zusammenstellung der Resultate einer ausführlichen Aschenanalyse hat man die prozentigen Verhältnisse der einzelnen Aschenbestandteile, sowohl mit Einschluss der gefundenen Kohlensäure, Kohle und sandigen Masse in Prozenten der Rohasche, als auch nach Abzug dieser Bestandteile in Prozenten der Reinasche anzugeben.

II. Die Asche tierischer Stoffe.

Tierische Stoffe, namentlich solche, welche vor dem Verkohlen zuerst schmelzen, sind sehr schwierig zu verbrennen, und es gelingt oft nur unter Anwendung besonderer Zusätze, die kohligen Teilchen aus der Asche völlig zu entfernen. Es muss jedoch stets der Versuch gemacht werden, das Einäschern womöglich ohne Zusätze zu bewirken, wenn dieses ohne wesentliche Verluste und Veränderungen der Aschenbestandteile geschehen kann.

Die Stoffe werden immer zuerst in einer Platinschale verkohlt, wobei man die Hitze, um ein Schmelzen der Masse zu verhüten, nur langsam steigern darf. Wenn die Verkohlung so weit stattgefunden hat, dass beim Digerieren mit Wasser das letztere nicht mehr gefärbt wird, so zerstösst man die Kohle zu einem gröblichen (nicht feinen) Pulver, kocht und wäscht anhaltend mit Wasser aus. Der kohlige Rückstand wird hierauf getrocknet und in der Schale unter Anwendung

eines schwachen Sauerstoffstromes, wie oben (S. 187) angegeben ist, bei anfangender Rotglühhitze vollends verbrannt. Unter Umständen muss man das Auslaugen mit Wasser und Erhitzen in der Muffel mehrmals wiederholen, bis die letzten Anteile der Kohle völlig verbrennen.

Zur genauen Bestimmung des Chlors, Schwefels und der Phosphorsäure verfährt man nach 2 b (S. 187).

Die Asche tierischer Stoffe enthält zuweilen auch nicht unbedeutende Mengen von cyansauren Salzen. Man zerstört dieselben am einfachsten, indem man die Asche mit Wasser befeuchtet und hierauf allmählich zum Glühen erhitzt. In der Regel genügt ein einmaliges Befeuchten etc., um die cyansauren Salze in kohlensaure umzuwandeln.

Die Untersuchung der Asche auf die einzelnen Bestandteile geschieht genau wie unter 3 (S. 188) beschrieben ist.

III. Die Asche der Brennstoffe.

Die Asche der Brennstoffe, insofern sie nur als Düngemittel in Betracht kommt, wird ausschliesslich auf die in konzentrierter kochender Salpeter-Salzsäure löslichen Bestandteile untersucht; der nach dem Eindampfen mit dieser verbleibende unlösliche Rückstand, nachdem derselbe mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Natrium mehrmals ausgekocht worden ist, um die Kieselsäure zu bestimmen, wird nicht weiter berücksichtigt, sondern nur als Ganzes gewogen und als unlösliche Substanz in Rechnung gebracht.

- 1. Die Analyse der Holzasche wird fast genau in derselben Weise ausgeführt, wie eine an kohlensauren Salzen reiche, reine Pflanzenasche. Man nimmt jedoch eine etwas grössere Menge (5—10 g) in Arbeit, behandelt diese mit Königswasser, dampft ein bis zur Trockne, kocht den Rückstand, nachdem derselbe mit konzentrierter Salzsäure angefeuchtet worden ist, mit Wasser aus, verdünnt die Lösung bis auf 1000 ccm und bestimmt in aliquoten Teilen der Lösung die einzelnen Bestandteile, wie unter 3 (S. 188) angegeben ist.
- 2. Die Torfasche und mehr noch die Braun- und Steinkohlenasche sind durchweg sehr arm an Phosphorsäure und Alkalien. Man muss daher für Untersuchung dieser Aschen eine grössere Menge (10—20 g) verwenden und mit Salpeter-Salzsäure zur Trockne verdampfen. Die im untöslichen Rückstande verbleibende "Kieselsäure" wird durch Auskochen mit einer Lösung von Natriumkarbonat, Fällen derselben mit Salzsäure etc. bestimmt, während die salzsaure, vom unlöslichen Rückstande abfiltrierte, auf 500 oder 1000 ccm gebrachte Lösung nach 3 (S. 188) untersucht wird.

Häufig enthalten diese Art Aschen nicht unbedeutende Mengen Schwefelverbindungen, welche bei Anwendung der Aschen zur Düngung unter Umständen schädlich wirken können, wenn nicht gleichzeitig hinreichende Mengen von kohlensauren Alkalien oder von freiem Kalk zugegen sind.

Man bestimmt die Schwefelverbindungen am besten durch Zusammenschmelzen der Asche (1 Teil) mit einem Gemisch von wasserfreiem Natriumkarbonat (6 Teile) und Salpeter (4 Teile), indem man die Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt und im Filtrat, wie üblich, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällt.

Von der so gefundenen Menge Schwefelsäure wird die durch direktes Lösen der Asche in salzsäurehaltigem Wasser gelöste, fertig gebildete Schwefelsäure abgezogen und die Differenz als von Schwefelverbindungen herrührend angesehen.

Mitunter sind die Aschen sehr reich an Gips; da dieser sich nur schwer in Wasser löst (1 Teil in 400 Teilen Wasser), so muss man solche Aschen entweder sehr lange mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser auswaschen und das Filtrat auf 1000 ccm anstatt auf 500 ccm bringen, oder man kocht zur Bestimmung der Schwefelsäure etwa 1—2 g der fein gepulverten Asche 1 Stunde lang mit einer wässrigen Lösung von 6—8 g Natriumkarbonat und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure und im Rückstande den Kalk, wie bei Gips (S. 177) angegeben ist.

Futterstoffe.

Untersuchung der Futter- und Nahrungsmittel.

A. Allgemeine Untersuchungsmethoden.

I. Bestimmung des Wassers bezw. der Trockensubstanz.

Futter- bezw. Nahrungsmittel, welche entweder pulverförmig sind oder sich ohne Vortrocknen mittelst der Schrotmühle pulvern lassen (wie Körner, Ölkuchen etc.), werden in der Weise auf Gehalt an Wasser untersucht, dass etwa 5—10 g in Trockengläschen (von der Form der Erlenmeyer'schen Kochkolben mit schrägen Seitenwänden, welche sich leicht reinigen lassen) bei 105—110° bis zur Konstanz des Gewichtes — wozu meistens 3—5 Stunden genügen — erwärmt werden.

Grünfuttermittel, Rüben, Kartoffeln etc. bedürfen einer Vortrocknung bei ca. 50—60° und eines Pulverns der so vorgetrockneten Masse; wie dieses vorzunehmen ist, wird unter B. "Besondere Vorschriften für Untersuchung der einzelnen Futtermittel" beschrieben werden.

II. Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen.

1. Rohprotein.

Zur Bestimmung des Rohproteins werden ungefähr 1—2 g Trockensubstanz entsprechende Mengen — über die Abwägung verschieden wasserhaltiger Stoffe vergl. S. 132 — abgewogen und nach Kjeldahl¹) verbrannt.

Den so gefundenen Stickstoffgehalt pflegt man unter der Annahme von $16~^0/_0$ N in der Nh-Substanz mit 6,25 zu multiplizieren, um den Gehalt an "Rohprotein" zu erhalten.

Diese Art Bestimmung und Berechnung des Rohproteins wird für gewöhnlich als ausreichend angesehen. Sie ist aber nichts weniger als genau.

Denn die Multiplikation des gefundenen N mit 6,25 giebt nur einen annähernden Ausdruck für den Gehalt an wirklichen Proteinstoffen, einerseits weil die Futter- und Nahrungsmittel neben den protein- oder eiweissartigen Verbindungen noch verschiedene andere N-Verbindungen, wie Amide, Alkaloide, Ammoniak, Salpetersäure etc., enthalten, welche nicht nur einen mehr oder weniger weit von 16% abweichenden N-Gehalt haben, sondern auch bezüglich ihrer Nährwirkung von den Proteinstoffen völlig verschieden sind, andererseits weil die Proteinstoffe selbst in dem Gehalt an Stickstoff wie in ihrer Beschaffenheit voneinander abweichen.

¹⁾ Bei Anwendung dieser Methode ist darauf zu achten, dass die Substanz, besonders die mehlartigen Futtermittel, vor dem Erhitzen vollständig von der Schwefelsäure durchfeuchtet sind.

Nur bei den tierischen Proteinstoffen liegt der Stickstoffgehalt um 16% herum, bei den pflanzlichen Proteinstoffen, besonders in den Samen, ist derselbe nach den Untersuchungen von H. Ritthausen, 1) sowie nach denen von Weyl, Barbieri, E. Schulze, Meissl, Osborne, Chittenden u. A. weit höher und schwankt von 16,38 bis 18,73%.

H. Ritthausen schlägt daher mit Recht vor, für die einzelnen Gruppen der Samen je nach ihrem abweichenden N-Gehalt verschiedene Faktoren für die Proteinberechnung zu Grunde zu legen, und zwar für:

	hs /	ittlerer N-Ge- lt d. Protein- stoffe	Protein- Faktor N×
I. Gruppe	Gerstenkörner, Gerstenmehl, Gerstentreber, Mais, Buchweizen, weisse Bohnen, Sojabohne, Raps- und Rübsenpressrückstand	16,66	6,00
II. Gruppe {	Weizenkörner, Weizenfuttermehl, Weizenkleie, Roggenkörner, Roggenfuttermehl, Roggenkleie, Haferkörner, Hafermehl, Erbsen, Saubohnen, Wicken, Candlenuts-Kuchen		5,70
III. Gruppe	Pressrückstände von: Leinsamen, Hanfsamen, Erd- nuss-, Baumwollsamen, süsse und bittere Mandeln, Haselnüsse, Paranüsse, Ricinussamen, Aprikosen- kerne, Walnüsse, Sesamsamen, Sonnenblumensamen, Kürbiskerne, Kokosnuss, Lupinen	18,20	5,50

Diese Vorschläge Ritthausens verdienen alle Beachtung. Indes wird es nicht so leicht sein, über die richtigsten Faktoren zur Berechnung der Proteinstoffe schon jetzt zu einer allgemeinen Einigung zu gelangen, weil bis jetzt nur ein kleiner Teil der Futterund Nahrungsmittel nach dieser Richtung untersucht ist und weil sich die Untersuchungen der obigen Futter- und Nahrungsmittel nur auf einen Teil der Gesamtproteinstoffe derselben, nicht auf alle erstrecken.

Jedenfalls giebt die Berechnung des Rohproteins durch Multiplikation des gefundenen N mit 6,25 nur einen mangelhaften Ausdruck für den wirklichen Gehalt an Proteinstoffen. Aus dem Grunde ist eine weitere Trennung der Stickstoffverbindungen, soweit diese nach den Vorschlägen von E. Schulze, R. Sachsse und A. Stutzer z. Z. möglich ist, höchst wertvoll.

2. Trennung der Stickstoffverbindungen.

a) Bestimmung des Eiweiss-Stickstoffs nach A. Stutzer: 1 1—2 g der zu untersuchenden, durch ein 1 mm-Sieb gebrachten Substanz werden in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt, bezw. bei stärkemehlhaltigen Stoffen 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, dann mit 0,3—0,4 g aufgeschlämmtem Kupferhydroxyd — über die Bereitung desselben vergl. unter Lösungen No. 16 am Schluss — versetzt, nach dem Erkalten durch ein Filter von schwedischem Filtrierpapier filtriert, der auf dem Filter befindliche Rückstand mit Wasser ausgewaschen und samt Filter noch feucht nach der Methode von Kjeldahl (S. 133) verbrannt.

Bei Untersuchung von solchen Stoffen, welche wie Samen, Ölkuchen etc. reich an phosphorsauren Alkalien sind, bei welchen sich also phosphorsaures Kupfer und freies, Eiweissstoffe lösendes Alkali bilden kann, werden der Abkochung vor dem Zusatz von Kupferhydroxyd einige ccm Alaunlösung zugefügt, wodurch gelöste

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1896, Bd. 47, S. 391.

²) Journ. f. Landwirtschaft 1881, S. 473 und Repertorium f. anal. Chemie 1885, S. 162.

Phosphate unter Bildung unlöslicher phosphorsaurer Thonerde zersetzt werden, sodann wird weiter wie sonst verfahren.

Enthalten die Pflanzenstoffe schwer lösliche Alkaloide, so werden 1—2 g derselben in einem Becherglase mit 100 ccm absolutem Alkohol und 1 ccm Essigsäure im Wasserbade zum Sieden erhitzt; nach dem Absetzen der Substanz wird die Flüssigkeit mit möglichster Vorsicht filtriert, so dass nichts oder nur ganz minimale Mengen von dem Ungelösten mit aufs Filter gelangen; dann wird das Filter, um gelöstes Fett zu entfernen, mit wenig erwärmtem Alkohol ausgewaschen, die im Becherglase befindliche Substanz mit 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt— bezw. bei stärkemehlhaltigen Stoffen 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, hierauf wie oben mit 0,3—0,4 g Kupferhydroxyd versetzt, der Niederschlag nach dem Erkalten auf das bereits benutzte Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen etc.

Der Stickstoff des Filters, welcher bei schwedischem Filtrierpapier pro 5 cm Durchmesser 0,00004 g oder bei Filtrierpapier No. 589 von Schleicher und Schüll in Düren 0,00005—0,00010 g pro 11—12 cm Durchmesser beträgt, kann vernachlässigt werden; ebenso ist ein Fehler dadurch, dass durch Einwirkung des Kupferoxyds aus dem bei der Verbrennung entstehenden Ammoniak freier Stickstoff gebildet werden könnte, nicht zu befürchten.

Ausser dem Fällungsmittel "Kupferhydroxyd" für die Proteinsubstanzen sind noch vorgeschlagen: Erhitzen der Auszüge mit Ferriacetat (Hoppe-Seyler und Schmidt-Mülheim), mit Bleihydroxyd unter Zusatz von etwas Bleiacetat (F. Hofmeister), Versetzen der Auszüge mit Bleiacetatlösung (Meissl, Sestini, Kellner u. A.); E. Schulze') empfiehlt mehrere dieser Methoden gleichzeitig nebeneinander anzuwenden und auch den Stickstoff in dem durch Schwefelwasserstoff von Kupfer befreiten Filtrat des Niederschlages durch Eindampfen in Hofmeister'schen Glasschälchen etc. zu bestimmen; ferner zur weiteren Charakterisierung der N-Verbindungen die Auszüge mit Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure (vergl. Lösungen am Schluss) zu versetzen und den im Filtrat hiervon verbleibenden Stickstoff ebenfalls zu ermitteln. Statt Phosphorwolframsäure wird auch Tannin angewendet.

Durch Phosphorwolframsäure werden Albumosen, Pepton, Alkaloide und Ammoniak gefällt, ferner: Betain, Hypoxanthin, Xanthin, Guanin, Vernin, Arginin, nicht aber die Amide (Asparagin, Glutamin, Leucin und Tyrosin etc.).

Zur weiteren Trennung der nichteiweissartigen N-Verbindungen empfiehlt E. Schulze³) Zusatz von salpetersaurem Quecksilber zu den vorher mit Bleiacetat behandelten Pflanzenauszügen, wodurch Asparagin, Glutamin, Allantoin, die Xanthinkörper und zum Teil auch Tyrosin gefällt werden; dieselben lassen sich nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff weiter durch ammoniakalische Silberlösung charakterisieren, wodurch Hypoxanthin, Xanthin und Guanin abgeschieden werden.

In den meisten Fällen genügt es indes, den Gesamt-N und den in Form von reinem Eiweiss (Protein) vorhandenen N zu bestimmen, während der in Form von Nichteiweissverbindungen vorhandene N aus der Differenz angenommen wird. Sollen letztere jedoch näher charakterisiert werden, so verfährt man nach dem zuerst von R. Sachsse³) angegebenen Verfahren, indem man erst das Ammoniak, dann den Amid- und Säureamid-Stickstoff bestimmt.

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 26, S. 213.

⁹ Vergl. Landw. Versuchs-Stationen Bd. 26, S. 213, Bd. 27, S. 449 und Bd. 33, S. 89 und 124.

³) R. Sachsse, Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate etc. Leipzig 1877, S. 256.

- b) Trennung der nichteiweissartigen N-Verbindungen. Hierbei ist in erster Linie zu beachten, dass man wegen der leichten Zersetzbarkeit der Pflanzenauszüge recht rasch arbeiten und das Ausziehen so vornehmen muss, dass sich nicht durch die Art des Ausziehens Zersetzungsprodukte bilden, welche die Resultate fehlerhaft beeinflussen.
- O. Kellner hat vorgeschlagen, die Pflanzenstoffe statt mit Wasser mit 30- bis 40 grädigem Weingeist unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure mit aufgesetztem Rohr 1¹/₄—1¹/₂ Stunden zu kochen, nämlich 10 g fein gepulverte Substanz mit 300 ccm dieses Weingeistes, nach dem Erkalten zu filtrieren, von dem Filtrat einen aliquoten Teil im Wasserbade einzudampfen, mit Wasser aufzunehmen etc.

Will man mit Wasser ausziehen, so empfiehlt es sich, zunächst (2 mal) 1 Stunde lang mit kaltem Wasser (etwa das 10 fache der Substanz) zu behandeln, 1) mit Hilfe der Saugpumpe zu filtrieren und noch 1 mal mit der 10 fachen Menge Wasser auszukochen. Die Filtrate werden zusammengegeben, rasch durch Kochen von Eiweiss befreit, filtriert und das Filtrat auf ein geringeres Volumen eingedunstet; um den störenden Einfluss von etwa vorhandenem Pepton und intermediären Eiweisszersetzungsprodukten zu vermeiden, säuert man mit Schwefelsäure an, fällt mit Phosphorwolframsäure, filtriert, bringt das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen und nimmt hiervon zu den einzelnen Bestimmungen aliquote Teile.

Das Prinzip der weiteren Bestimmung und Trennung der amidartigen Verbindungen beruht darauf, dass die Amidosäuren, bei denen innerhalb des Radikals Wasserstoff durch die Amidogruppe (NH_2) ersetzt ist, mit salpetriger Säure gerade wie Ammoniak freies Stickstoffgas entwickeln, nach der Gleichung:

$$2C_2H_3(NH_2) \left\{ \begin{array}{l} CO\ OH \\ CO\ OH \\ \end{array} \right. + 2H\ NO_3 \\ \text{Asparaginsäure} \quad + \text{salpetrige Säure} \\ = \qquad \ddot{A}pfelsäure \\ \end{array} \right. + OH \left\{ \begin{array}{l} CO\ OH \\ CO\ OH \\ \end{array} \right. + 2H_2O + 2N_2 \\ \text{+ Wasser + Stickstoff.}$$

In derselben Weise verhalten sich Leucin = $C_5H_{10}(NH_2)COOH$, welches bei dieser Behandlung Leucinsäure und freies Stickstoffgas entwickelt, ferner Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$.

Es entsprechen hiernach:

Die Amido-Säureamide, bei denen auch noch eine Hydroxylgruppe (OH) des Karbonyls durch eine 2. Amidogruppe (NH₂) vertreten ist, geben dagegen durch Behandeln mit salpetriger Säure nur die eine Hälfte des Stickstoffs in Form von freiem Gas ab; das an die Karboxylgruppe gebundene NH₂ wird in Ammoniak umgewandelt; die Umwandlung der letzteren Amidogruppe in Ammoniak kann durch Kochen mit einer beliebigen anderen verdünnten Säure, z. B. Salzsäure, geschehen; bei Asparagin entsteht dadurch Chlorammonium und Asparaginsäure, die sich dann beim Behandeln mit salpetriger Säure wie oben verhält, also:

Behandelt man letzteres Umsetzungsprodukt nach dem Austreiben des Ammoniaks durch Alkalien oder alkalische Erden, wie oben mit salpetriger Säure, so erhält man ebenfalls Äpfelsäure und freies Stickstoffgas, wobei 28 Teile des letzteren = 132 Teile Asparagin oder 1 Teil N = 4,71 Teile Asparagin sind. Man kann aber auch die Menge des in Form von Ammoniak abgespaltenen Stickstoffs ermitteln und daraus den Asparagingehalt berechnen (wobei 14 N = 132 Asparagin oder 1 N = 9,43 Teile Asparagin). Dieses zuerst von R. Sachsse angegebene Verfahren ist später von E. Schulze, O. Kellner, E. Kern, A. Emmerling, C. Böhmer u. A. geprüft und für die praktische Analyse ausgebildet worden.

¹⁾ Das Asparagin zersetzt sich nämlich schon beim Kochen der wässerigen Lösung.

Um mit Hilfe dieses Prinzips die amidartigen Verbindungen in den Pflanzen und deren Auszügen zu bestimmen, teilt man den obigen Auszug in 3 gleiche Teile und verfährt wie folgt:

1. In der 1. Portion bestimmt man das fertig gebildete Ammoniak.

Dieses kann entweder im Azotometer durch bromierte Natronlauge, wobei sich das Ammoniak (z. B. Salmiak) nach folgender Gleichung umsetzt:

 $2(NH_1Cl) + 3NaBrO + 2NaHO = 2N + 3NaBr + 2NaCl + 5H_2O_1$

oder aber durch Austreiben des Ammoniaks mit alkalischen Erden (Kalk oder Maguesia) bestimmt werden; letzteres Verfahren dürfte den Vorzug besitzen, weil A. Morgen gefunden hat, dass auch die Amid- und andere N-Verbindungen der Pflanzenauszüge durch bromierte Natronlauge angegriffen werden.

Manche Chemiker ziehen für diesen Zweck Kalkmilch der Magnesia vor, weil sie bei phosphorsäurehaltigen Materialien die Bildung von schwer zerlegbarem Magnesium-Ammoniumphosphat befürchten.

Zur Austreibung des Ammoniaks durch Kochen mit gebrannter Magnesia kann man sich des Schlösing'schen oder eines Apparates von ähnlichem Prinzip bedienen; man bringt den Auszug mit Magnesia in einen Kolben, verbindet diesen durch ein hohes, womöglich mit Kugel versehenes Glasrohr, um ein Übersteigen von Magnesia zu verhüten, mit einem fast wagerecht liegenden Liebig'schen Kühler, der am anderen Ende in luffdichter Verbindung eine U-förmige Vorlage mit titrierter Schwefelsäure enthält, wie bei einer Salpetersäurebestimmung nach S. 140. Auch lässt sich die Austreibung des Ammoniaks durch Kalkmilch in der Weise bewirken, dass man nach C. Böhmer den Auszug in einer Schale unter eine geräumige, auf einer geschliffenen Platte luftdicht schliessende, tubulierte Glasglocke bringt, die mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen geschlossen wird; durch die eine Öffnung geht ein mit Glashahn verschenes Trichterrohr bis in die Schale mit dem Auszug, durch die andere ein rechtwinkelig gebogenes, ebenfalls mit Glashahn versehenes Glasrohr, das oben unter dem Propfen in der Glocke mündet; neben die Schale mit Auszug setzt man in einiger Erhöhung eine andere mit titrierter Schwefelsäure, schliesst die Glocke, lässt durch das Trichterrohr vorsichtig Kalkmilch in die untere Schale mit Substanz fliessen, evacuiert mit der Wasserluftpumpe, lässt 3 Tage unter Erneuerung des Vakuums stehen und titriert zurück.

Ein ähnliches Verfahren hat A. Emmerling!) angegeben; er wendet ein unten konisch zulaufendes und mit Glashahn oder Bunsen'schem Ventil verschliessbares Cylinderrohr an, welches seitlich mit einem starken Ansatzrohr versehen ist; an dieses wird luftdicht ein Kolben mit der betreffenden Substanz und Kalkmich befestigt; das Cylinderrohr ist mit Glassplitter gefüllt, die mit salzsäurehaltigem Wasser getränkt sind. Das Cylinderrohr ist oben mit einem Pfropfen geschlossen, durch welchen ein rechtwinkelig mit Hahn versehenes Glasrohr zu einer Wasserluftpumpe führt; nach Beschickung des Apparates wird durch letztere evakuiert, 3 Tage stehen gelassen, die Salzsäure und salmiakhaltige Flüssigkeit in eine Schale gespült, mit Platinchlorid zur Trockne verdampft und das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmt.

Diese Art der Ammoniakbestimmung durch Herstellung eines Vakuums lässt sich in der mannigfaltigsten Weise abändern; sie hat vor der ersten auch den Vorzug, dass sic gestattet, die Pflanzenstoffe als solche zu verwenden. A. Long i wendet statt der Kalkmilch Magnesiamilch bei 38—40° im luftleeren Raum an, während E. Bosshard mit überschüssiger Phosphorwolframsäure versetzt und den Niederschlag, in welchen auch das Ammoniak übergeht, mit Magnesiamilch destilliert oder mit Kalkmilch in der Kälte behandelt.

2. Die 2. Portion dient zur Bestimmung des fertig gebildeten Ammoniaks + Säureamidstickstoffes (Asparagin etc.).

Man kocht zu dem Zweck diesen Teil des Auszuges 1½-2 Stunden mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure (auf 100 ccm Auszug 7-8 ccm konzentrierte Salzsäure oder 2-2,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure), lässt erkalten und bestimmt die Menge Ammoniak nach den unter 1 angegebenen Methoden.

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 24, S. 129.

Die Differenz zwischen dem unter 1 in Form von fertig gebildetem Ammoniak und dem jetzt nach Kochen mit Säure gefundenen Ammoniak-Stickstoff giebt die Menge von Säureamidstickstoff.

3. Die 3. Portion wird zur Bestimmung des in Form von Amidosäuren vorhandenen Stickstoffs benutzt.

Da sich die Säureamide durch keine Fällungsmittel von den Amidosäuren trennen lassen, so kocht man auch diese Portion wie unter 2 zuerst mit verdünnten Säuren, verdampft dieselbe alsdann unter Zusatz von Kalkmilch oder Magnesia oder Alkalien zur Trockne, um das störende Ammoniak auszutreiben, und behandelt diesen Rückstand mit salpetriger Säure. Zu dem Zweck wendet man salpetrigsaures Kalium¹) an, indem man die zu untersuchende Flüssigkeit mit Schwefelsäure ansäuert. Da sich hierbei neben freiem Stickstoffgas noch Stickoxydgas (NO) entwickelt, so bietet die gasvolumetrische Bestimmung einige Schwierigkeit. Man benutzt zur Beseitigung des Stickoxyds meistens Eisenvitriol und Sauerstoff. Diese Methode hat aber wegen der gleichzeitig vorhandenen Kohlensäure verschiedene Übelstände; C. Böhmer²) hat sich daher als Absorptionsmittel bezw.

Fig. 24.

Oxydationsmittel für das Stickoxyd des übermangansauren Kaliums in alkalischer Lösung³) bedient, welche den grossen Vorzug besitzt, dass sie gleichzeitig die vorhandene Kohlensäure entfernt.

Das von C. Böhmer angewendete Verfahren verdient wegen seiner Einfachheit und Sicherheit vor allen anderen in Vorschlag gebrachten Methoden dieser Art den Vorzug und möge daher hier wiedergegeben werden:

A in Fig 24 ist ein mit verdünnter HCl gefüllter hoher Standcylinder. In demselben befindet sich ein mit Marmorstücken gefülltes, nicht zu enges, unten etwas verjüngtes, auf beiden

¹) Um das Kaliumnitrit von dem fast stets vorhandenen Karbonat zu reinigen, empficht U. Kreuster die konzentrierte Lösung des ersteren mit Calciumnitrat zu versetzen, solange noch ein Niederschlag entsteht; letzterer — anfänglich voluminös — wird durch gelindes Erwärmen krystallinisch und bald filtrierhar. Man hat dann statt des Karbonats Kaliumnitrat neben etwas Calciumnitrat in Lösung; diese Nitrate sind aber nicht störend.

³⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 29, S. 247.

B) Auch durch Chromsäure wird Stickoxyd rasch und vollständig absorbiert bezw. oxydiert, ist aber für diese Bestimmung nicht so geeignet, weil sie sich nicht in alkalischer Lösung zur gleichzeitigen Entfernung der CO2 anwenden lässt.

Seiten offenes Glasrohr. Dasselbe ist oben mit einem durchbohrten Kork verschlossen und mittelst eines darin geschobenen Glasröhrchens nebst Gummischlauch mit dem Reagierkölbehen B verbunden. In dem weiten Hals des letzteren sitzt luftdicht ein 3 fach durchbohrter Kork, in dessen einer Öffnung ein bis an den Boden reichendes, unten spitz ausgezogenes Röhrchen steckt, das mit dem CO4-Entwickelungsapparat in Verbindung steht. Durch die zweite Offnung führt ein langhalsiger Scheidetrichter und durch die dritte ein rechtwinklig gebogenes Rohr, das dicht unter dem Kork abschneidet. Auf diesem Glasrohr sitzt ein in seiner Mitte bei a durchschnittener Gummischlauch, dessen Schnittfläche mit Hilfe eines hineingeschobenen, eng anschliessenden Glasröhrchens wieder verbunden ist. Über diesem Glasrohr klemmt einstweilen der Quetschhahn b. Das andere Ende des Gummischlauches kann mit der Hempel'schen') Pipette (' verbunden werden, einer sogenannten "einfachen Absorptionspipette", deren grössere, ungefähr 150 ccm fassende Kugel mit einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali umgefüllt ist. Letztere Lösung wird in der Weise bereitet, dass man eine für den Gebrauch hinreichende Menge Wasser mit einem Therschuss von übermangansaurem Kalium, sowie mit einigen Grammen Kalium- oder Natriumhydroxyd versetzt und unter zeitweiligem Umrühren kurze Zeit stehen lässt.

Fig. 25.

Zum Zwecke der Analyse wird die schwach alkalische Substanz nebst einigen Grammen salpetrigsauren Kaliums in das Kölbehen B gebracht, dieses nötigenfalls bis zur Hälfte mit Wasser aufgefüllt, der Kork fest aufgesetzt und Kohlensäure hindurchgeleitet. Ist nach einigen Minuten die Luft ausgetrieben, so stellt man durch Zuschrauben des Hahnes e die Entwickelung fast ganz ab und verbindet durch Neigen die Absorptionspipette so mit dem Gummischlauch vor dem Quetschhahn, dass keine Luft in die Kapillare d tritt. Hierauf stellt man die Kohlensäureentwickelung ganz ab, lässt durch den Scheidetrichter in kleinen Zwischenräumen einige Tropfen 1:3 verdünnter Schwefelsäure nach B fliessen und befördert durch Schütteln von B und C die Gasentwickelung bezw. Absorption. 2) Ist man sicher, dass nach kräftigem Umschütteln die Entwickelung zu Ende ist, so füllt man das Reagierkölbehen bis dicht unter den Kork mit Wasser auf, lässt noch einige Blasen Kohlensäure hindurchstreichen, zieht den Gummischlauch ein weuig von a ab,

¹⁾ Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase, Braunschweig 1880, S. 17.

²) Die Verbindung von B und C kann auch mit einem einzigen Schlauch hergestellt werden; obige Einrichtung gestattet jedoch, die Flüssigkeit in der Absorptionspipette stark zu schütteln, ohne das Reagierkölbehen vom Stativ zu ziehen.

klemmt ihn mit dem Quetschhahn b zu und zieht ihn hierauf ganz ab. Nachdem man das Gas mit der Flüssigkeit in der Absorptionspipette noch einmal tüchtig durchgeschüttelt hat, verbindet man letztere mittelst eines Kapillarrohrs (vergl. Fig. 25 S. 201) mit einer Hempel'schen') "einfachen Gasbürette", saugt das Gas in die Bürette und liest unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmassregeln ab. Steht eine solche Bürette nicht zur Verfügung, so verbindet man die Absorptionspipette in der unten beschriebenen Weise mit dem von Schmidt?) für Stickstoffbestimmungen angegebenen Apparat. Derselbe ist sehr leicht zu handhaben; als Messbürette genügt zur Not eine gewöhnliche kalibrierte Bürette mit Quetschhahnverschluss. Nachdem man letztere durch Heben oder Senken des eisernen Ringes a (Fig. 25 S. 201) mit der auf einem Schemel stehenden Absorptionspipette in gleiche Höhe gebracht hat, wird der Quetschhahn an dem die Kapillare abschliessenden Gummischlauch ein wenig gelüftet und durch Neigen der Pipette die Flüssigkeit bis zur oberen Mündung des Gummischlauches getrieben. Derselbe wird hierauf mit zwei Fingern der linken Hand abgeklemmt, der Quetschhahn mit der rechten über das Kapillarrohr zurückgeschoben und der Gummischlauch mit der rechtwinkligen Kapillare c verbunden deren anderer Schenkel mit einem Gummischlauch an der oberen Mündung der Messbürette befestigt ist. Diese wie die Kapillare sind vorher durch Heben des Ballons bezw. Glasstückes A mit dem in b befindlichen Wasser gefüllt worden. Durch Heben von A und Öffnen des Hahnes d treibt man etwaige in der Kapillare der Kugelpipette befindliche Gasblasen in die Kugel, bringt sie durch Schütteln zur Absorption und saugt darauf durch Senken des Ballons A das Gas in die Messbürette. Sollte es vorkommen, dass man infolge zu starker Gaseutwickelung Grund hätte, an der Brauchbarkeit des in der Pipette befindlichen Absorptionsmittels zu zweifeln, so füllt man dieselbe mit frischer Lösung, treibt nach geschehener Verbindung mit b das Gas nochmals in die Kugel zurück, schüttelt und saugt es in die Messbürette.

Die auf diese Weise gefundene Menge Stickstoff ergiebt also den in Form von fertig gebildeten Amidosäuren (Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure etc.) + den Stickstoff der durch Kochen aus den Säureamiden gebildeten Amidosäuren; indem man daher den für die Säureamide unter 2 gefundenen Stickstoff von diesem abzieht, erhält man die Menge des in Form von Amidosäuren vorhandenen Stickstoffs.

U. Kreusler⁸) hat gefunden, dass die Amidoverbindungen durch salpetrige Säure nicht gleichmässig zersetzt werden; Asparaginsäure z. B. zersetzt sich glatt, Asparagin dagegen spaltet Ammoniak ab, welches von salpetriger Säure nur in wechselnden Mengen, niemals aber vollständig zersetzt wird. Letzteres gelingt vollkommener durch Erhitzen mit salpetriger Säure, indes bedürfen die einzelnen Amidoverbindungen eines verschieden langen Erhitzens, um annähernd richtige Resultate zu liefern.⁴) Kreusler hat für seine Versuche einen besonderen Apparat angewendet und hält auch den zur Beseitigung des Stickoxyds zuerst empfohlenen Eisenvitriol für zweckmässig; ich muss jedoch bezüglich der Einzelheiten dieses Apparates auf das Original verweisen.

Durch vorstehende Bestimmungsweise erhält man daher

- a) den Ammoniakstickstoff,
- b) den Amidosäureamidstickstoff (aus der Differenz 2-1),
- c) den Amidosäurestickstoff (aus der Differenz 3-2).

Addiert man diese 3 Grössen, so ist die Summe nach C. Böhmer und E. Kern meistens kleiner, als sich aus der Differenz von Gesamt-N minus Protein-N für die löslichen Stickstoffverbindungen ergiebt; es folgt hieraus, dass in den Pflanzen neben vorstehenden 3 Verbindungsformen noch andere lösliche N-Verbindungen vorhanden sind.

¹⁾ Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase. Braunschweig 1880, S. 9.

²⁾ Journ. f. prakt. ('hemie Bd. 24, S. 444.

³⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 31, S. 277.

⁴⁾ A. Emmerling (Landw. Versuchs-Stationen Bd. 32, S. 446) konnte mit Hilfe seines Apparates (im Vakuum) Ammoniumsulfat auch in der Kälte durch Kaliumnitrit und Essigsäure in 80 Minuten vollständig zerlegen.

4. Bestimmung der Salpetersäure.

Für die Bestimmung der Salpetersäure in den Pflanzensäften nach Konzentration unter Zusatz von Kalkmilch sind verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht; sie beruhen auf dem Prinzip, dass die Salpetersäure durch Eisenchlorür und rauchende Salzsäure in Stickstoffoxyd (NO) übergeführt und letzteres ermittelt wird. Das ist bald durch gasvolumetrische Messung desselben, bald durch Wiederüberführen desselben in Salpetersäure und Titration der letzteren geschehen. Am zweckmässigsten ist die Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege, wobei man die der Berechnung anhaftenden Unbequemlichkeiten nach dem Verfahren von P. Wagner (vergl. S. 138 u. f.) dadurch umgehen kann, dass man unter gleichen Bedingungen Kontrollbestimmungen mit einer bestimmten Menge reinen Salpeters nebenher ausführt und die erhaltenen Gasvolumen miteinander vergleicht.

Einfach und sicher gelingt auch die Bestimmung der Salpetersäure, wenn man sich des von C. Böhmer vorgeschlagenen Absorptionsmittels für Stickstoffoxyd, der Chromsäure bedient und das Stickoxyd durch Gewichtsanalyse bestimmt.

Zu dem Zweck ergänzt man den in Fig. 24 S. 200 angegebenen Apparat in der Weise, dass man den Kolben B statt mit der Hempel'schen Absorptionskugel mit einer U-förmigen Vorlage verbindet, die mit wenig Lösung von kohlsaurem Natrium (etwa 5- -10 ccm) gefüllt ist, und in ein Gefäss mit kaltem Wasser hängt, um einerseits mitgerissene Salzsäure, andererseits den grössten Teil Wasser aus dem entwickelten (fas zu entfernen. An diese U-Röhre schliesst sich zur vollständigen Entfernung des Wassers ein Chlorcalciumrohr und hieran ein Liebig'scher Kaliapparat, der mit 10-15 ccm einer 12 prozentigen Salpetersäure gefüllt ist, in der man 12 g Chromsäure aufgelöst hat; der Kaliapparat wird mit einem Chlorcalciumrohr geschlossen, welches das aus der Chromsäurelösung mitgerissene Wasser zurückhält. Beide, der mit Chromsäure gefüllte Kaliapparat und dieses letzte Chlorcalciumrohr, werden (wie bei einer Elementaranalyse) gewogen; dann giebt man den unter Zusatz von Kalkmilch eingeengten und filtrierten Pflanzenauszug in das Kölbehen B, öffnet den Quetschhahn b und leitet so lange Kohlensäure durch den Apparat, bis alle Luft ausgetrieben ist; hierauf lässt man durch das Trichterrohr Eisenchlorür und sehr starke Salzsäure zufliessen, stellt die Kohlensäureentwicklung bis auf ein Minimum ab, erwärmt das Kölbchen B zum Kochen, leitet, nachdem alles Stickoxyd ausgetrieben ist, noch eine kurze Zeit Kohlensäure und schliesslich nach Aufhebung der Verbindung zwischen A und B mittelst eines Aspirators Luft durch.

Die Gewichtszunahme von dem Kaliapparat und dem letzten Chlorcalciumrohr giebt die Menge des entwickelten Stickoxyds und hieraus berechnet sich durch Multiplikation mit 1,8 ($60N_2O_2$: $108N_2O_6$) die gesuchte Menge Salpetersäure.

Amidosubstanzen als solche sind, selbst wenn sie in erheblicher Menge vorhanden und von sonstigen organischen Stoffen (wie Zucker etc.) begleitet sind, nach U. Kreusler ohne merklichen Einfluss auf die Resultate.

3. Bestimmung der verdaulichen Stickstoffsubstanz bezw. des unverdaulichen Nukleins.

Für die Bestimmung des verdaulichen Anteiles der N-Verbindungen bezw. des unverdaulichen Nukleins auf künstlichem Wege hat A. Stutzer¹) folgendes Verfahren ausgearbeitet, welches von (†. Kühn²) und seinen Mitarbeitern verbessert worden ist.

Journ. f. Landwirtschaft 1880, Bd. 28, S. 201; 1881, Bd. 29, S. 475; ferner Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. 9, S. 211; Bd. 11, S. 207 und 537; ferner Landw. Versuchs-Stationen Bd. 36, S. 321 und Bd. 37, S. 107.

O. Kellner, Arbeiten d. Versuchs-Station Möckern 1894, S. 188, oder auch Landw.
 Versuchs-Stationen 1894, Bd. 44.

Behandlung mit künstlichem Magensaft. 2 g der sehr fein gepulverten, durch ein 1 mm-Sieb gebrachten Substanz werden vorher in einem Extraktionsapparat 5 -6 Stunden mit Äther vollständig entfettet, nach dem Entfetten getrocknet, sodann mit Hilfe eines Messers oder einer Federfahne verlustlos in ein ½ Liter fassendes Becherglas gebracht, mit 500 ccm Magensaft (vergl. unter Lösungen 17a am Schluss) übergossen und 48 Stunden lang — bei einigen Futtermitteln, wie den Rückständen der Kümmel-, Fenchel-, Anis- und Koriandersamen, sind 72 bis 84 Stunden erforderlich - bei 37 40 ° erwärmt, indem man gleichzeitig in den ersten Stunden und zwar in Zwischenräumen von ungefähr 1—2 Stunden je 2,5 ccm einer 10 °/0 igen Salzsäure (also jedesmal 0,1 °/0 HCl) unter Umrühren hinzufügt, bis der Gehalt der Flüssigkeit an Salzsäure auf 1 °/0 gestiegen ist. Die Erwärmung kann in einem Wasser- oder Luftbade von obiger Temperatur erfolgen. Die so behandelte Masse wird in der Regel durch ein Asbestfilter filtriert; man legt in

1

einen Glastrichter einen aus Messingdrahtgewebe hergestellten Konus, darauf wenig grobfaserigen und zuletzt geschlemmten, feinen Asbest; für schleimige Stoffe, wie Leinkuchenmehl, verwendet man besser ein Faltenfilter von ausgewaschenem Filtrierpapier von bekanntem N-Gehalt

Wir bedienen uns für diese und andere schwer filtrierbaren Lösungen von organischen Stoffen, z. B. auch für Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate, der Holzfaser mit bestem Erfolg der nebenstehenden Vorrichtung

In den Trichter auf dem zu evakuierenden dickwandigen Erlenmeyer-Kolben giebt man einen Porzellanteller von etwa 65 mm Durchmesser mit ziemlich weiten!) Löchern und schüttet auf denselben unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe feinfaserigen, in Wasser suspendierten Asbest gleichmässig so viel und so lange, bis sich ein klar filtrierendes Filter gebildet hat. Hierzu ist durchweg nur eine verhältnismässig dünne Lage Asbest erforderlich. Nach beendeter Filtration und Auswaschung lässt sich das Asbestfilter nebst einschliessendem Rückstand, nachdem man den Porzellanteller durch Einführung eines Glasstabes von unten

Fig 25. Filtrationsverrichtung für Lösungen von organischen Stoffen.

in den Trichter gelockert und herausgenommen hat, leicht quantitativ abtrennen und direkt nach Kjeldahl verbrennen.

Wenn man in vorstehender Weise den Magensaft einwirken lässt, findet man nach G. Kühn's eingehenden Untersuchungen die sämtlichen verdauungsfähigen, stickstoffhaltigen Bestandteile der gewöhnlichen Futtermittel.

Die weitere von A. Stutzer empfohlene 6 stündige Behandlung des Rückstandes (mit Filter) nach der Pepsinverdauung mit 100 ccm alkalischem Pankreassaft — vergl. unter Lösungen No. 17 b am Schluss — bei 37—40° ist nicht notwendig, zumal es sich dabei nicht um eine specifische Pankreasverdauung, sondern lediglich um eine lösende Wirkung der in der Pankreassfüssigkeit enthaltenen Soda handelt.

Die verschiedenen Ergebnisse, welche durch vergleichende Versuche über die künstliche und natürliche Verdauung von den Versuchs-Stationen (föttingen 3) und Hohenheim 3) erzielt

¹⁾ lat der Porzellanteller fein durchlöchert, so geht die Filtration nicht so rasch von statten.

²) Chem. Zeitung 1882 No. 70; Journ. f. Landwirtschaft 1883, Bd. 31, S. 221 u. 343; 1886, Bd 34, S. 439; ferner Landw. Versuchs-Stationen 1887, Bd. 34, S. 456.

⁸) Tageblatt der deutschen Naturforscher und Ärzte in Wiesbaden 1887, S. 362.

wurden, haben darin ihren Grund, dass man die Pepsinfitissigkeit nicht in genügender Menge — nur 250 ccm — und in nicht genügender Zeit — nur 24 Stunden — einwirken liess. 1)

III. Bestimmung des Fettes.

1. Bestimmung des Rohfettes (bezw. Ätherauszuges).

5 oder 10 g der gemahlenen oder gut gepulverten Substanz werden in eine gelieferte feste Papierpatrone von Schleicher und Schüll in Düren oder in eine aus fettfreiem Fliesspapier hergestellte Patrone gebracht, welche in der Weise hergestellt wird, dass man um ein cylindrisches Holzstück, dessen Durchmesser 4 mm geringer ist als die Weite des Extraktionscylinders, ein Stück Filtrierpapier 2 mal herumrollt, über die ebene Basis des Holzcylinders ein dem Durchmesser desselben entsprechendes Stück der gebildeten Rolle hervorstehen lässt, dieses ähnlich, wie man ein Paket schliesst, umbiegt und den gebildeten Boden der Hülse durch kräftiges Aufdrücken ebnet. Hat man die Substanz eingefüllt, so schliesst man die obere Öffnung der Hülse ebenfalls durch Umbiegen oder bei festen Patronen dadurch, dass man entfettete Baumwolle in dieselbe schiebt und die Substanz vollständig bedeckt.

Die so mit Substanz beschickte Hülse wird 2—3 Stunden im Wasserdampftrockenschrank bei 95° getrocknet, dann in einen Soxhlet'schen Fettextraktionsapparat gebracht (vergl. Fig. 27, S. 206 und Fig. 28, S. 207) und 4—6 Stunden, d. h. bis zur Erschöpfung, mit alkohol- und wasserfreiem Äther ausgezogen.

Das Vortrocknen der Substanz darf nicht zu lange und bei 95—100° nicht übersteigenden Temperaturen fortgesetzt werden, weil sonst unter Umständen eine Zersetzung des Fettes eintreten kann.

Futterstoffe mit trocknenden Fetten wie Leinkuchen, Leinmehl, Mohnkuchen etc. werden zweckmässig wegen der leichten Verharzung in sauerstoffhaltiger Luft im Leuchtgas- oder Wasserstoffstrome 1 Stunde bei 100° getrocknet. 2)

Leicht zusammenhackende (zucker- und dextrinreiche) Stoffe wie Melassefutter etc. werden zweckmässig vorher durch Behandeln mit Wasser von Zucker befreit, der Rückstand wieder getrocknet und mit Äther ausgezogen etc.

Weniger zuckerreiche Stoffe können auch mit geglühtem Sande⁸) vermengt, getrocknet, zerrieben, nach 2 stündigem Ausziehen mit Äther wieder herausgenommen, getrocknet, abermals zerrieben, in dieselbe Patrone zurückgebracht und weiter mit Äther ausgezogen werden.

Aus dem vorher tarierten, die Ätherfettflüssigkeit enthaltenden Kölbehen wird der Äther durch Destillation entfernt, der Kolben im Dampftrockenschranke während 1—2 Stunden getrocknet und zurückgewogen. Die Gewichtszunahme giebt die aus der angewendeten Substanz erhaltene Menge "Rohfett" an.

Der gewogene Ätherauszug soll in wasserfreiem Äther löslich sein. Der Ätherauszug schließt außer eigentlichem Fett auch noch verschiedene andere Bestandteile ein, vorwiegend Farbstoffe aller Art (Chlorophyll) und organische Säuren etc.

¹) Auf eine Arbeit von W. Wiebel (Landw. Jahrbücher 1890, S. 149), welcher dem Verfahren nur einen konventionellen Wert zuschreibt und glaubt, dass man die Pepsinverdauung durch vorheriges Kochen mit verdünnter Salzsäure bei darauffolgender Behandlung mit Pankreasflüssigkeit umgehen kann, sei nur verwiesen.

²) O. Foerster hat (Landw. Versuchs-Stationen 1890, Bd. 37, S. 57) mehrere Apparat-Einrichtungen angegeben, welche für Zwecke des Trocknens im Leuchtgasstrome dienen.

³) Gips ist nach L. Gebeck (Landw. Versuchs-Stationen Bd. 43, S. 193) nicht geeignet, weil er leicht Fett zurückhält.

Die Farbstoffe lassen sich zwar durch Behandeln der ätherischen Fettlösung mit gereinigter Tierkohle entfernen, diese absorbiert aber auch einen Teil des Fettes, so dass alsdann von letzterem zu wenig gefunden wird.

Zur Entfernung etwaiger Säuren kann man den Ätherauszug mit kochend heissem Wasser durchschütteln, filtrieren und in den Wasserauszügen die Säure titrieren. Das rückständige Fett auf dem Filter wird nach dem Abtrocknen an der Luft mit warmem absolutem Alkohol und Äther gelöst, in ein vorher gewogenes Kölbehen filtriert, Alkohol und Äther verduustet etc. und wieder gewogen.

Dadurch, dass man den Ätherauszug in wenig heissem Alkohol löst und erkalten lässt, kann man die wachsartigen Verbindungen und Kohlenwasserstoffe (bei Heu und Grünfutterstoffen) aus dem Ätherauszug abscheiden; indes ist diese Trennungsmethode nicht scharf und haben sich die wachsartigen Verbindungen des Ätherauszuges ebenfalls als teilweise verdaulich erwiesen.

Ein von A. Emmerling und G. Loges konstruierter Fettbestimmungsapparat!) für 8 Soxhlet'sche Röhren (vergl. Fig. 27) verbindet mit dem Vorzug der Raumersparnis den einer bequemen Handhabung bei der Ausführung des Ausziehens, da die ganze obere Vorrichtung des Apparates um die Axe des festen Stativs leicht drehbar ist. Neuerdings ist an dem Apparat das Kühlgefäss verbreitert und dadurch der ganze Apparat etwas niedriger geworden.

Wir verwenden neben dieser noch Vorrichtungen von nachstehender Form (Fig. 28, S. 207), bei welchen die Ätherfett-kölbehen in einem gemeinschaftlichen Wasserbade erwärmt werden und jedes Kölbchen mit einem Kühlrohr versehen ist.

2. Bestimmung der freien Fettekuren oder der Ranzigkeit des Fettes.

Für die Bestimmung der freien Fettsäuren bezw. der Ranzigkeit wird der bei 100° (zwei Stunden) getrocknete Ätherauszug mit 25 ccm Äther übergossen, nach dem Lösen des Fettrückstandes mit ein paar Tropfen alkoholischer Phenolphtaleinlösung als Indikator ver-

setzt, und entweder a) mit alkoholischer ½ Normalalkalilauge oder b) nach Zusatz von 25 ccm Alkohol mit wässeriger ½ Normalalkalilauge bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Sollte in letzterem Falle die Lösung schwach trübe werden, so erwärmt man gelinde.

Von den hierzu verbrauchten cem Lauge werden die zur bleibenden Rosafärbung von einem gleichen Volumen Äther bezw. Äther + Alkohol in gleich dicker Schicht erforderlichen cem Lauge abgezogen und die so erhaltene Menge

Fig. 27. Emmerling's Fettextraktionsvorrichtung

¹⁾ Der Apparat kann durch den Mechaniker Zwickert in Kiel bezogen werden.

 $^{1}/_{10}$ Normal-Natronlauge auf Fettsäure und zwar auf Ölsäure $\frac{C_{18}H_{34}O_{2}}{282}$

berechnet. 1 ccm ¹/₁₀ Lauge entspricht 0,0282 g Ölsäure.

Ausgedrückt wird der gefundene Säuregehalt in Prozenten und zwar;

- 1. auf 100 Teile des betreffenden Futter- oder Nahrungsmittels und
- 2. auf 100 Teile Gesamtfett bezogen.

Bei Fetten und Ölen kann man die Titrationswerte auch in Säuregraden ausdrücken, worunter man die Anzahl cem Normalalkali versteht, welche zur Neutralisation von 100 g des Fettes erforderlich sind.

Weil aber nach G. Loges 1) durch Trocknen des Futter- oder Nahrungsmittels und des Ätherauszuges ein Teil der flüchtigen Fettsäuren verloren geht, ferner andere Fettsäuren eine Veränderung (durch Aufnahme von Sauerstoff etc.)

erleiden können, so empfiehlt es sich, gleichzeitig eine andere nicht vorgetrocknete Probe mit Äther wie üblich zu erschöpfen und die Ätherlösung in entweder direkt mit alkoholischer oder anach Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol mit wässeriger 1/10 Normalalkalilauge wie vorhin zu titrieren.

Die Differenz zwischen dieser und der ersten Titration ergiebt die Menge flüchtiger Säure; diese werden bei fettreichen Futtermitteln auf Buttersäure – 1 ccm ¹/₁₀ Normalalkali = 0,0088 g Buttersäure — und bei eingesäuerten oder eingemachten grünen Futtermitteln auf Milchsäure — 1 ccm ¹/₁₀ Normalalkali = 0,009 g Milchsäure — umgerechnet. ²

Die Mengen freier Fettsäuren, welche auf diese Weise gefunden werden, sind je nach der Art der Aufbewahrung der Futter und Nahrungsmittel grossen

Fig. 28. 'Vorrichtung für Fettextraktionen im Wasserbade.

Schwankungen unterworfen, im aligemeinen enthalten die Ölkuchenmehle ebenso wie alle Futtermittel in pulveriger oder Mehlform mehr freie Fettsäuren, als die in Kuchen- oder sonstiger fester Form. Auf diese Weise schwankt der Gehalt an freien Fettsäuren zwischen 10-90 % in Prozenten des Fettes Da die Pflanzenfette als solche mehr oder weniger freie Fettsäuren enthalten, so lässt sich aus dem Gehalt an diesen allein in den Futtermitteln, als Abfällen, ein sicherer Schluss auf die Beschaffenheit nicht ziehen. Im allgemeinen geht nur der Gehalt an freien Fettsäuren der schimmligen und verdorbenen Beschaffenheit parallel.

Die tierischen Fette enthalten in frischem Zustande nur mässige Mengen freier Fettsäuren; hier muss ein Gehalt von 10% in Prozenten des Fettes als hoch bezeichnet werden. Jedoch bildet das Fleischfuttermehl etc. hiervon wieder eine Ausnahme, indem dieses infolge der Fabrikation und der längeren Aufbewahrung besonders im feuchten Zustande mehr freie Fettsäuren zu enthalten pflegt.

P) Landw. Versuchs-Stationen 1891, Bd. 38, S. 314.

²⁾ Wenn man für die Säuren des Ätherauszuges der nicht vorgetrockneten Stoffe den 3 mal höheren Faktor der Ölsäuren anwendet, so kann man bei grösseren vorhandenen Hengen füchtiger Säuren mehr freie Fettsäuren finden, als überhaupt Fett, d. h. Ätherauszug vorhanden ist.

IV. Bestimmung der stickstofffreien Extraktstoffe bezw. der Kohlenhydrate.

Unter stickstofffreien Extraktstoffen versteht man den Rest, welcher übrig bleibt, wenn man von einer Subtanz ihren Gehalt an Wasser, Rohprotein, Rohfett, Rohfaser und Asche abzieht.

Der Begriff "stickstofffreie Extraktstoffe" umfasst demnach eine ganze Reihe mehr oder minder verschiedener Verbindungen, von denen die wichtigsten und verbreitetsten die Zuckerarten, Dextrine und die Stärke sind; ausserdem gehören hierher die Pflanzengummis, Pflanzenschleime, Pflanzensäuren, ferner die Pektin-, Bitter-, Farbstoffe und dergl. Gewöhnlich werden die stickstofffreien Extraktstoffe, wie oben angegeben, aus der Differenz berechnet. Vielfach ist jedoch auch eine Bestimmung einer oder mehrerer zu dieser Gruppe gehöriger, gut charakterisierter chemischer Verbindungen erforderlich.

1. Bestimmung der Gesamtmenge der in Wasser löslichen Stoffe.

5—20 g des zu untersuchenden Stoffes werden in einer Kochflasche 6—8 mal mit je 200—300 ccm kaltem bezw. mit 40—50° warmem Wasser, die letzten 3 mal in der Siedehitze — stärkemehlreiche Stoffe nur mit kaltem Wasser — ausgezogen, die überstehende Flüssigkeit nach jedesmaliger Behandlung entweder durch ein Papier-, Filz- oder Asbestfilter mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe (vergl. Fig. 26, S. 204) rasch abfiltriert und das Ausziehen bezw. die Filtration so beschleunigt, dass die Behandlung thunlichst in einem Tage beendet ist. 1)

Die gesamten wässerigen Auszüge werden vereinigt, auf ein bestimmtes Volumen gefüllt, gemischt, und aliquote Teile desselben zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile verwendet.

a) Die Gesamtmenge der in Wasser löslichen Stoffe werden entweder direkt bestimmt, indem man je nach dem zu erwartenden Gehalt $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ des wässerigen Auszuges in einer vorher gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, 2 Stunden bei $100-105^{\circ}$ oder bei der für die Trocknung der betreffenden Stoffe vorgeschriebenen Temperatur trocknet und wägt.

Der gewogene Rückstand ergiebt die Gesamtmenge löslicher Stoffe (Extrakt), durch Einäschern desselben erfährt man die Menge der gelösten unorganischen Stoffe und durch Abzug dieser vom Gesamttrockenrückstand die Menge der gelösten organischen Extraktstoffe.

Bei Futter- und Nahrungsmitteln, welche nur leicht in Wasser lösliche Stoffe enthalten, findet man die Menge derselben annähernd und rascher dadurch, dass man 10—20 g derselben entweder in einem Halbliter- oder Literkolben mit kaltem bezw. 40—50 ° warmem Wasser einen halben Tag unter öfterem Umschütteln stehen lässt oder 1 Stunde lang in einer Schüttelmaschine schüttelt, nach dem Erkalten bis zur Marke auffüllt, mischt, die Lösung — event. unter Zusatz indifferenter Klärmittel — durch ein trocknes Papier- oder Asbestfilter filtriert und von dem Filtrat — unter Vernachlässigung des Volumens der Stoffe — einen Teil (¹/4 bis ¹/2) wie oben eindampft und behandelt.

¹) Die Beschleunigung dieser Arbeit ist deshalb notwendig, weil der wässerige Auszug, der zu weiteren Untersuchungen dienen soll, leicht in Gärung oder Fäulnis fibergeht. Im Sommer wird daher der Auszug entweder an einem kühlen Ort (im Keller oder Eisschrank) auf bewahrt oder auch mit einigen Tropfen Chloroform durchmischt, wodurch er sich mehrere Tage hält. Für Zuckerbestimmungen in den Auszügen muss jedoch in letzterem Falle das Chloroform vorher durch Kochen wieder verjagt werden.

Weil aber viele Untersuchungsgegenstände in Wasser lösliche, flüchtige Stoffe enthalten oder die wässerige Lösung leicht eine Zersetzung erleidet, so findet man durch Eindampfen des wässerigen Auszuges durchweg nicht die Gesamtmenge der in Wasser löslichen Stoffe, sondern mehr oder minder weniger.

Es empfiehlt sich daher in vielen Fällen:

b) Die Gesamtmenge der wasserlöslichen Stoffe indirekt zu bestimmen, indem man den unlöslichen Rückstand auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter sammelt, bei 105--110° trocknet und wieder wägt.

Die Berechnung der gesamten in Wasser löslichen Stoffe ist dann einfach: Angenommen, es seien 10 g Substanz mit einem Wassergehalt von 12,5 % angewendet und 5,7235 g wasserfreier unlöslicher Rückstand gefunden, dann sind 10 – 5,7235 = 4,2765 g = 42,76 % gelöst worden; diese schliessen aber die 12,50 % Wasser der angewendeten Substanz mit ein; also beträgt die Menge der gesamten löslichen Extraktivstoffe 42,76 – 12,50 = 30,26 % in Prozenten der natürlichen Substanz. Um die Gesamtmenge der löslichen Stoffe gleich in Prozenten der Trockensubstanz zu berechnen, führt man die Berechnung wie folgt aus:

Den angewendeten 10 g Substanz entsprechen $\frac{87,5\times10}{100}=8,75$ g Trockensubstanz, davon sind durch Ausziehen mit Wasser verblieben 5,7235, also von 100 g Trockensubstanz $\frac{5,7235\times100}{8.75}=65,41$ % unlöslicher Rückstand oder 34,59 % lösliche Extraktivstoffe.

Hat man den unlöslichen Rückstand wegen schlechter Filtrierbarkeit der wässerigen Lösung nicht auf einem vorher getrockneten und gewogenen Papierfilter sammeln und wägen können, sondern wie bei der Rohfaser- etc. Bestimmung auf einem vorher nicht wägbaren Asbest-Filter (vergl. S. 204, Fig. 26) sammeln müssen, so findet man die Menge des unlöslichen Rückstandes durch Verbrennen des getrockneten und gewogenen Asbestfilter-Rückstandes und Zurückwägen des Aschen-Rückstandes. Die Differenz giebt dann aber nur die Menge der unlöslichen organischen Stoffe, nicht aber die der unlöslichen unorganischen Bestandteile. Diese findet man dann in der Weise, dass man einen Teil der wässerigen Lösung eindampft, verascht und die Menge der gelösten Mineralstoffe bestimmt. Indem man diese von der Gesamtmenge Mineralstoffe der ursprünglichen Stoffe abzieht, ergiebt sich die Menge der unlöslichen Mineralstoffe, und indem man diese der Menge der unlöslichen organischen Stoffe zuzählt, erhält man die Gesamtmenge der in Wasser unlöslichen Stoffe, aus welchen man wie vorhin die Menge der gesamten gelösten Extraktivstoffe berechnet.

2. Bestimmung einzelner Bestandteile des wässerigen Auszuges.

- a) Bestimmung der löslichen Mineralstoffe. Der Trockenrückstand der direkten Trockenrückstandbestimmung oder ein anderer Teil der wässerigen Lösung (4—5 g Trockenrückstand entsprechend) nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade wird nach S. 186 eingeäschert, die kohlefreie Asche gewogen und hierin event. unter Anwendung von mehr Auszug eine weitere Bestimmung der einzelnen Mineralstoffe nach S. 188 unter 3 vorgenommen.
- b) Bestimmung des Gesamtstickstoffes und dessen Verbindungen. Ein aliquoter Teil des Auszuges (2—3 g Trockensubstanz entsprechend) wird in einem Kjeldahl-Verbrennungskolben unter Ansäuerung mit Schwefelsäure über kleiner Flamme bis auf 20—30 ccm eingekocht, darauf mit 20 ccm Kjeldahl-Schwefelsäure versetzt und nach S. 133 weiter behandelt. Die Trennung und Bestimmung der einzelnen N-Verbindungen erfolgt nach S. 196.

3. Bestimmung und Trennung der löslichen Kohlenhydrate.

a) Trennung der Dextrine¹) von den Zuckerarten.

Ein aliquoter Teil, etwa 200 bis 500 ccm, der nach S. 208 erhaltenen wässerigen Lösung, 3) welche die Gesamtmenge der wasserlöslichen Kohlenhydrate enthält, wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zum dicken Sirup eingedampft, dieser in 10 oder 20 ccm warmen Wassers gelöst und die Lösung unter fortwährendem Umrühren allmählich mit 100 bezw. 200 ccm Alkohol von 95 Vol.-9/0 versetzt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag, welcher das Dextrin enthält, abgesetzt hat, filtriert man die fast klare alkoholische Lösung in eine Porzellanschale ab und wäscht den Rückstand in der ersten Schale unter Reiben mit einem Pistill mehrmals mit kleinen Mengen Alkohols (hergestellt durch Vermischen von 1 Teil Wasser mit 10 Teilen Alkohol von 95 Vol.-9/0) aus. Das Filtrat wird zur Vertreibung des Alkohols vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft, abermals mit 10 ccm Wasser gelöst und in derselben Weise nochmals mit Alkohol behandelt. Ebenso werden die ausgeschiedenen Dextrine mit heissem Wasser von dem Filter in die Schale gelöst, auf 10—20 ccm eingedampft und wie oben gefällt.

Die alkoholischen Filtrate, welche die Zuckerarten enthalten, werden zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und behufs Bestimmung und Trennung der Zuckerarten auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Der Rückstand der Alkoholfällung auf dem Filter und in den Schalen enthält die Dextrine. Man löst denselben in heissem Wasser und bestimmt die Dextrine, wie weiter unten angegeben ist.

Zu diesem Trennungs-Verfahren muss ausdrücklich bemerkt werden, dass es als genaues nicht angesehen werden kann; denn einerseits wird durch den Alkohol stets etwas Zucker mitgefällt, andererseits etwas Dextrin in Lösung gehalten. Wenn aber stets in derselben Weise gearbeitet wird, so fallen die Resultate gleichmässig aus und sind mit einander vergleichbar.

b) Bestimmung der einzelnen Zuckerarten.

Ein Teil der unter No. 1 erhaltenen alkoholischen Lösung dient nach Verjagung des Alkohols, oder wenn keine Dextrine vorhanden und ausgefällt sind, die wässerige Lösung direkt zur Bestimmung der Zuckerarten:

a) auf chemischem Wege,

wobei zu beachten ist, dass die wässerige Lösung der Zuckerarten zur Bestimmung mittelst Fehling'scher Lösung wenn möglich nicht weniger als $0.5^{\circ}/_{0}$, keinenfalls aber mehr als $1^{\circ}/_{0}$ Zucker enthalten darf.

1. Bestimmung der, Fehling'sche Lösung direkt reducierenden, Zuckerarten (Invertzucker, Dextrose, Lävulose, Maltose und Milchzucker etc.).

Diese Bestimmung kann auf mass- und gewichtsanalytischem Wege geschehen.

¹⁾ Als "Dextrine" bezeichnet man diejenigen in kaltem Wasser lölichen, in ca. 90 prozentigem Alkohol aber unlöslichen Kohlenhydrate, welche nach der Inversion mit Salzsäure reducierende Zuckerarten liefern, berechnet auf Dextrose × 0,90.

²) Enthält die Lösung freie Säuren, so sind diese vorher mit Natriumkarbonat zu neu tralisieren.

a) Massanalytische Methode nach Soxhlet. 1)

Man bringt 25 ccm Kupferlösung und 25 ccm der alkalischen Seignettesalzlösung (vergl. Lösungen No. 18 am Schluss) in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen und setzt dann von der betreffenden Zuckerlösung so lange zu, bis nach einer der Zuckerart entsprechenden Kochdauer die Lösung nicht mehr blau ist. Die Kochdauer ist für Traubenzucker, Invertzucker und Lävulose 2 Minuten, für Maltose 4 und für Milchzucker 6 Minuten. Auf diese Weise wird vorläufig ungefähr festgestellt, wie viel ccm der Zuckerlösung 50 ccm der Fehling'schen Lösung entsprechen, bezw. wie viel Prozent ungefähr die betreffende Zuckerlösung enthält. Durch Verdünnen oder Eindampfen muss darauf die Lösung ungefähr 1 prozentig gemacht werden.

Ist dies geschehen, so erhitzt man wieder 50 ccm Fehling'sche Lösung zum Kochen und giebt nun von der auf ca. 1% gestellten Zuckerlösung so viel zu, als der Menge entspricht, welche beim Vorversuch die Fehling'sche Lösung vollständig reduciert hatte. Es wird dann so lange gekocht, als für die betreffende Zuckerart erforderlich ist, worauf man die ganze Flüssigkeit auf ein grosses, aber dichtes Faltenfilter giebt. Es muss beim Filtrieren vor allem darauf geachtet werden, dass nicht etwa Spuren von feinflockigem Kupferoxydul durch das Filter gehen; am besten überzeugt man sich davon, indem man das Filtrat einige Zeit stehen lässt und dann umschwenkt, durch welche Manipulation der Kupferoxydul-Niederschlag sich in der Mitte sammelt. Ist das Filtrat noch blau oder grünlich, so ist selbstverständlich noch Kupfer in Lösung und es bedarf keiner Prüfung. Ist das Filtrat dagegen gelb, so muss es auf Kupfer geprüft werden.

Dies geschieht, indem man das Filtrat mit Essigsäure ansäuert und mit frisch bereiteter Ferrocyankaliumlösung versetzt. Dunkle Rotfärbung zeigt eine größere Menge, Rosafärbung nur Spuren von Kupfer an; das Ausbleiben deutet auf eine vollständige Reduktion des Kupfers und damit auf einen Überschuss der Zuckerlösung hin. Um den Punkt zu finden, bei welchem die Zuckerlösung eben hinreicht, um sämtliches Kupfer auszufällen, muss nun mit der Titration so lange fortgefahren werden, bis von 2 aufeinander folgenden Titrationen die eine eben noch eine Spur Kupfer anzeigt, während die darauffolgende, mit einer um 0,1 ccm vermehrten Menge Zuckerlösung ausgeführte Titration eine vollständige Reduktion ergiebt. Die wahre, 50 ccm Fehling'sche Lösung genau reducierende Menge der Zuckerlösung liegt mitten zwischen den zwei Resultaten. Die in der angewendeten Anzahl ccm der Zuckerlösung enthaltene Menge der betreffenden Zuckerart berechnet sich leicht aus den von Soxhlet für die verschiedenen Zuckerarten gefundenen Reduktionsverhältnissen, wonach in ca. 1% jeigen Lösungen 50 ccm Fehling'sche Lösung entsprechen:

- = 0,2365 g Traubenzucker,
- = 0,2470 ", Invertzucker,
- = 0,2572 " Lävulose,
- = 0,3890 , Maltose,
- 0,3380 , krystallisiertem Milchzucker.

Bei gefärbten Flüssigkeiten lässt sich im Filtrat der Eintritt der Reaktion mit Ferrocyankalium schlecht oder nicht erkennen. Soxhlet hat dafür folgendes Verfahren angegeben: Das Filtrat wird mit einigen Tropfen Zuckerlösung versetzt,

¹) Die massanalytische Methode ist von Fehling eingeführt und von Fr. Soxhlet berichtigt und abgeändert worden. Vergl. Fr. Soxhlet, Journ. f. prakt. Chemie '1880, N. F. Bd. 21, S. 227.

etwa 1 Minute lang gekocht und dann 3—4 Minuten stehen gelassen. Giesst man nun vorsichtig ab, so ist ein Niederschlag entweder sofort oder dann zu erkennen, wenn man mit einem um einen Glasstab gewickelten Stück Filtrierpapier über den Boden wischt, welches durch am Boden haftende Spuren Kupferoxydul rot gefärbt wird.

In einigen Fällen, wo der Zuckergehalt annähernd bekannt ist, kann man sich auch des Reischauer'schen Titrationsverfahrens bedienen. Man giebt in 6 Proberöhrchen des sogenannten Reischauer'schen Sternes, befestigt an einem Stativ mit Klemmvorrichtungen, je 5 ccm der Zuckerlösung, welche für diese Bestimmung nicht mehr als 0,58 g Dextrose bezw. Maltose in 100 ccm enthalten darf, dazu 1, 2, 3, 4, 5 und 6 ccm der Fehling'schen Lösung, taucht den Stern in ein kochendes Wasserbad und lässt ihn 20 Minuten darin. Alsdann nimmt man heraus und sieht zu, wie die überstehende Flüssigkeit in den einzelnen Röhrchen gefärbt ist, blau, grün oder gelb etc., d. h. ob alles Kupfer ausgefällt ist oder nicht. Um sich sicher zu überzeugen, ob in der gelb erscheinenden Flüssigkeit eines Proberöhrchens noch Kupfer vorhanden ist oder nicht, filtriert man einen Teil ab und prüft das Filtrat mit Essigsäure und Ferrocyankalium; eine Rotfärbung giebt die Anwesenheit von Kupfer kund.

Hat man bei 2 aufeinander folgenden Proberöhrchen die An- und Abwesenheit von Kupfer festgestellt, so variiert man die Kupfermenge zwischen diesen um Zehntel ccm; waren die Endpunkte z. B. zwischen 3 (gelb) und 4 (grün), so nimmt man 3,15, 3,40, 3.60, 3.75 und 3,90 ccm Fehling'sche Lösung; liegen die Endpunkte jetzt zwischen 3,40 und 3,60, so nimmt man 3,45, 3,49, 3,51, 3,53 3,55 und 3,57 ccm Fehling'sche Lösung; fallen die Endpunkte jetzt zwischen 3,51 und 3,55, so nimmt man hiervon das Mittel (3,53) an.

Nach	Kruis entspricht:				Dextrose		Maltose			
		1	ccm	Fehling'sche	Lösung	_	5,57	mg	7,26 1	ng.
		2	**	*	,		10,36		14,46	"
		3	**	**	77	=	14,95	, -	21,83	,,
		4	,.	"	27	=	19,57	27	29,32	,,
		5	"	•	~	-	24,26	"	36,82	77
		6	,-	n	77	=	28,97	77	44,36	"

b) Gewichtsanalytische Methode.

Die gewichtsanalytische Bestimmung ist zuerst von E. Meissl, später von F. Allihn¹) für Traubenzucker ausgearbeitet und neuerdings auch auf die Bestimmung des Invertzuckers, der Maltose, des Milchzuckers und der Lävulose angewendet worden. Für die betreffenden Zuckerarten haben Meissl, Wein, Soxhlet und Lehmann Tabellen angefertigt und sind für jede derselben bestimmte Lösungen und Verdünnungen notwendig; gemeinsam ist allen die Art der Ausführung. Diese ist folgende: Man erhitzt die Fehling'sche Lösung bezw. deren Verdünnung in einer Porzellanschale, besser in einer Porzellanhenkelschale, zum Kochen, trägt mit einer Pipette die vorgeschriebene Menge der Zuckerlösung ein und kocht dann so lange weiter, als es für die betreffende Zuckerart vorgeschrieben ist, worauf sofort filtriert wird. Zum Filtrieren bedient man sich eines Soxhlet'schen Asbestfilterröhrchens (vergl. Fig. 29). Dieses stellt man her, indem man ein etwa 10 cm langes Stück Verbrennungsrohr an dem einen Ende etwa zur halben Stärke aus-

¹) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie Bd. 3, S. 230, und Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 18, S. 348 und Bd. 20, S. 434, ferner ausführlich in Journ. f. prakt. Chemie 1880, N. F., Bd. 22, S. 46.

zieht. In den Hals bringt man dann einen kurzen Pfropfen von Glaswolle und darauf weichen, mit Natronlauge und Salpetersäure behandelten, gut ausgewaschenen Asbest. Dieser darf weder zu locker noch zu fest angedrückt sein, da im ersteren Falle Kupferoxydul mit durchgerissen wird, im anderen Falle das Filter zu langsam filtriert. Der mit heissem Wasser ausgewaschene Asbest wird mit Alkohol und dann mit Äther nachgewaschen und zum Schluss das Röhrchen samt Asbest unter Durchsaugen von Luft ausgeglüht. Es ist damit für den Gebrauch fertig und wird nach jedesmaliger Benutzung dadurch wieder gebrauchsfähig gemacht, dass man es mit Salpetersäure, dann mit heissem Wasser, Alkohol und Äther auswäscht und wieder trocknet. Das ausgeglühte und im Exsikkator erkaltete Röhrchen wird vor jedesmaligem Gebrauch gewogen.

Beim Filtrieren setzt man mittelst eines Korkes ein Trichterchen auf das Rohr und giebt vorerst etwas heisses Wasser auf das Asbestfilter und dann die Fehling'sche Lösung mit dem Kupferoxydul. Die letzten Reste desselben werden mit einem Federchen und heissem Wasser nachgespült, mehreremale mit heissem Wasser nachgewaschen, darauf mit Alkohol und zuletzt mit Äther die grösste Menge des Wassers entfernt. Nach vollständigem Trocknen verbindet man das Röhrchen so mit einem Wasserstoff-Entwickelungs-Apparat, dass das getrocknete Wasserstoffgas durch ein am oberen Ende des Filterröhrchens mittelst eines gut schliessenden Korkes aufsitzendes engeres Röhrchen eintritt und durch das schräg nach abwärts geneigte Filterröhrchen hindurchgeht. Nach einiger Zeit, wenn die Luft ausgetrieben, erhitzt man den Asbestpfropfen mässig, worauf die Reduktion des Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer stattfindet. Sind die bei der Reduktion auftretenden Wassertropfen verdampft und sämtliches Kupfer mattrot, so lässt man im Wasserstoffstrome erkalten und wägt dann sogleich Die Gewichtszunahme ergiebt die Menge des Kupfers: die diesem entsprechende Menge der betreffenden Zuckerart findet man in den Tabellen für dieselben angegeben.

Die für die gewichtsanalytischen Zuckerbestimmungen notwendigen Lösungen sind im allgemeinen dieselben, wie sie bei der massanalytischen Methode (unter Lösungen No. 18) angegeben sind, doch hat für die Bestimmung des

Fig. 29. Vorrichtung für Zuckerbestimmung.

Traubenzuckers (Dextrose) Allihn eine andere Zusammensetzung der Seignettesalzlösung vorgeschrieben.

- aa) Bestimmung des Traubenzuckers (Dextrose) nach Meissl und Ailihn.
- 30 ccm Kupfersulfatlösung,
- 30 ccm Seignettesalzlösung (173 g Seignettesalz + 125 g Kalihydrat zu 500 ccm gelöst) und
- 60 ccm Wasser werden zum Kochen erhitzt, sodann
- 25 ccm der nicht mehr als 1 prozentigen Zuckerlösung zugesetzt und noch weitere 2 Minuten im Kochen erhalten.

(Siehe Tabellen No. III am Schluss.)

bb) Bestimmung des Invertzuckers nach E. Meissl.

- 25 com Kupfersulfatlösung,
- 25 ccm Seignettesalz-Natronlauge (nach Soxhlet) und soviel ccm Invertzuckerlösung, als im Maximum 0,245 g Invertzucker entsprechen, und das Ganze auf 100 ccm gebracht. Die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wird weitere 2 Minuten im Sieden erhalten.

(Siehe Tabelle No. IV am Schluss.)

- cc) Bestimmung der Maltose nach E. Wein.
- 25 ccm Kupfersulfatlösung,
- 25 ccm Seignettesalz-Natronlauge (nach Soxhlet) und
- 25 ccm der nicht mehr als 1 prozentigen Zuckerlösung kalt gemischt, zum Kochen erhitzt und 4 Minuten im Kochen erhalten.

(Siehe Tabellen No. V. am Schluss.)

Anmerkungen.

1. J. Kjeldahl¹) macht darauf aufmerksam, dass auf die Ausfällung des Kupferoxyduls der Zutritt der Luft in höherem Masse während des Kochens als während des Filtrierens von Einfluss ist, indem um so weniger Kupfer ausfällt, d. h. also um so mehr oxydiert wird, mit je mehr Luft die Flüssigkeit während des Kochens in Berührung kommt. Kjeldahl schlägt daher vor, das Kochen der Kupfer- und Zuckerlösung in einem Erlenmeyer-Kolben im Wasserstoffstrome vorzunehmen.

Als Kochdauer hat er 20 Minuten angewendet, und weil die so erhaltenen Resultate nicht mit den nach vorstehenden Verfahren ermittelten Resultaten übereinstimmen, so hat Kjeldahl neue Tabellen entworfen (vergl. Tabelle VIII am Schluss).

2. Wie die Hexosen, so reducieren auch die Pentosen (oder Penta-Glukosen) Fehling'sche Kupferlösung, und zwar nach W. E. Stone²) 1 mg Arabinose 1,9—2,0 mg und 1 mg Xylose 1,86—1,96 mg Kupfer aus der Fehling'schen Lösung. Zwar sind fertig gebildete Pentosen bis jetzt in Pflanzenstoffen noch nicht nachgewiesen, indes bilden sich dieselben durch verschiedene Behandlungsweisen der Pflanzenstoffe aus den Pentosanen.

Falls erheblichere Mengen davon vorhanden sind, werden dieselben wie die Pentosane nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren ermittelt und von den gefundenen Hexosen abgezogen.

2. Bestimmung des Rohrzuckers.

Zur Bestimmung des Rohrzuckers mittelst Fehling'scher Lösung wird derselbe durch Inversion mittelst Salzsäure oder Invertin (siehe unter "Darstellung der Lösungen") in Invertzucker übergeführt.

a) Bei Anwendung der gewichtsanalytischen Methode ist darauf zu achten, dass die Invertzuckerlösung in 50 ccm nicht über 0,245 g Invertzucker entsprechend 0,233 g Rohrzucker enthält. Man verfährt daher am besten folgendermassen:

100 ccm der (nicht über) $1\,^0/_0$ igen Rohrzuckerlösung erwärmt man in einem 250 ccm-Kolben $^1/_2$ Stunde im kochenden Wasserbade mit 30 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, setzt nach dem Abkühlen ebensoviel ccm $^1/_{10}$ Normalalkalilauge hinzu und füllt auf 250 ccm mit Wasser auf. Von dieser Lösung 3) verwendet man 50 ccm (= 0,21 g Invertzucker bei $1\,^0/_0$ Rohrzuckerlösung) zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Invertzuckers nach E. Meissl.

¹⁾ Nach Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet IV 1, in Zeitschr. f. anal. Chemie 1896, Bd. 35, S. 344.

²⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1890, Bd. 23, S. 3795.

³) Wenn die Lösung einen flockigen Niederschlag enthält, ist dieselbe durch ein trocknes Filter vorher zu filtrieren.

Man zieht von der erhaltenen Kupfermenge die zuerst für die direkt reducierenden Zuckerarten gefundene Kupfermenge ab, sucht die dem als Rest verbleibenden Kupfer entsprechende Menge Invertzucker nach der Tabelle No. IV am Schluss auf und erhält durch Multiplikation der gefundenen Menge Invertzucker mit 0,95 die Menge des vorhandenen Rohrzuckers.

b) Bei Anwendung der massanalytischen Methode nach Fr. Soxhlet erhitzt man 9,5 g Rohrzucker in 700 ccm Wasser mit 100 ccm $^{1}/_{5}$ Normalsalzsäure $^{1}/_{2}$ Stunde im siedenden Wasserbade. Darauf wird rasch abgekühlt, mit titrierter Natronlauge genau neutralisiert und auf 1000 ccm aufgefüllt. Man hat dann eine $1^{0}/_{0}$ ige Invertzuckerlösung und verfährt nach S. 211.

c) Bestimmung der Dextrine.

Die Dextrine werden durch Inversion mit Salzsäure in Dextrose übergeführt und diese wird massanalytisch nach Fr. Soxhlet oder gewichtsanalytisch nach Meissl-Allihn bestimmt.

Bei der Herstellung der Dextroselösung aus den zu untersuchenden Dextrinen löst man dieselben in etwa 200 ccm Wasser und erwärmt drei Proben Lösung mit 20 ccm Salzsäure (von 1,125 specifischem Gewicht) 1, 2 und 3 Stunden lang im kochenden Wasserbade am Rückflusskühler. Darauf wird jedesmal rasch abgekühlt, mit Natronlauge neutralisiert oder wenigstens bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und soweit verdünnt, dass die Lösung höchstens 1% Dextrose enthält. Von diesen Lösungen werden 25 ccm nach Meissl und Allihn (S. 213) mit Fehling'scher Lösung gewichtsanalytisch bestimmt, oder man verfährt auf massanalytischem Wege nach Fr. Soxhlet (S. 211).

In beiden Fällen erhält man aus der gefundenen Menge Dextrose durch Multiplikation mit 0,90 die Menge der vorhandenen Dextrine.

Das höchste Resultat der drei (1, 2 und 3) Stunden lang gekochten Lösungen wird als das richtige angenommen.

8) Bestimmung der Zuckerarten durch Polarisation.

Die polarimetrische Methode der Zuckerbestimmung findet vorwiegend nur Anwendung bei der Bestimmung des Rohrzuckers, ferner auch zur Bestimmung der Dextrose. Sie ist natürlich nur dann anwendbar, wenn keine sonstigen optisch aktiven Verbindungen in der Lösung vorhanden sind.

Als Polarisationsapparate sind in analytischen Laboratorien vorwiegend die Polarisationsapparate von Mitscherlich, Laurent und Wild mit Kreisgradteilung (Halbschattenapparate) im Gebrauch, während die Farben-Apparate von Soleil-Ventzke-Scheibler und Soleil-Dubosq und der Halbschattenapparat von Schmidt und Hänsch mit Zuckerskala vorwiegend in der Fabrikpraxis im Gebrauch sind.

Als Lichtquelle dient bei den Halbschattenapparaten eine Natriumflamme, bei den Farben-Apparaten eine gewöhnliche Gasflamme. Die Polarisation nimmt man bei 17,5 ° vor.

1. Bestimmung des Rohrzuckers.

Die specifische Drehung des Rohrzuckers beträgt bei $17,5^{\circ}+66,5^{\circ}$. Polarisiert man eine Rohrzuckerlösung im 200 mm-Rohr bei $17,5^{\circ}$, so entspricht 1° Drehung im Polarisationsapparate von:

Rohrzucker in 100 ccm

Mitscherlich, Laurent, Wild mit Kreisgradteilung 0,75
Soleil-Ventzke-Scheibler, Schmidt und Hänsch mit Zuckerskala 0,26048
Soleil-Dubosq mit Zuckerskala 0,16350.

In der Praxis verfährt man bei der Bestimmung des Rohrzuckers jedoch meist so, dass man diejenige für jeden Apparat bestimmte Menge Rohsubstanz (das "Normalgewicht") abwiegt, zu 100 ccm mit Wasser löst, welche direkt den Prozentgehalt an Rohrzucker abzulesen gestattet, und diese Lösung polarisiert.

Das Normalgewicht beträgt für den Polarisationsapparat für $100~{\rm ccm}$ Lösung von:

Polarisiert man diese Lösungen im 200 mm-Rohr, so bedeutet 1° Drehung 1°/₀ Rohrzucker; nur bei den Apparaten mit Kreisgradteilung muss die gefundene Zahl mit 5 multipliziert werden, da bei diesen Apparaten eine Lösung, welche 75 g Rohrzucker in 100 ccm Lösung enthält, 100° Drehung hervorruft. Da eine derartige Lösung aber zu konzentriert ist, verwendet man nur Lösungen, welche 15 g Substanz in 100 ccm Lösung enthalten.

2. Bestimmung der Dextrose.

Bei verdünnten (bis zu 14 g wasserfreie Dextrose in 100 ccm enthaltenden) Dextroselösungen beträgt die specifische Drehung der Dextrose $+53^{\circ}$, während dieselbe bei konzentrierteren Lösungen nicht unerheblich grösser ist.

Da die krystallisierte Dextrose Birotation zeigt, so darf die Polarisation erst nach 24 stündigem Stehen in der Kälte oder nach $^1/_4$ stündigem Erwärmen auf $100\,^0$ vorgenommen werden.

Verwendet man zur Polarisation Dextrose-Lösungen, welche bis zu 14 g wasserfreie Dextrose in 100 ccm enthalten, so entspricht 1 o Drehung im 200 mm-Rohr im Polarisationsapparate von:

> Dextrose in 100 ccm Lösung

y) Trennung der einzelnen Zuckerarten nebeneinander.

Für die Trennung der einzelnen Zuckerarten nebeneinander können folgende Verfahren dienen:

- 1. Titrimetrisch oder gewichtsanalytisch.
- a) Verfahren von Fr. Soxhlet. Um zwei Zuckerarten nebeneinander zu bestimmen oder die Identität einer Zuckerart mit einer bekannten festzustellen, bedient man sich der Eigenschaft der Zuckerarten, Fehling'sche Kupferlösung und Sachsse'sche Quecksilberlösung in verschiedenen, aber unter gleichen Arbeitsbedingungen konstanten Verhältnissen zu reducieren. Die Ausführungen der Zuckerbestimmung mittelst Fehling'scher Kupfer- und Sachsse'scher Quecksilberlösung geschieht auf massanalytischem Wege. (Über die Darstellung der Lösungen vergl. dieses Kapitel am Schluss.)

Für die Berechnung der Mengen der vorhandenen Zuckerarten hat Fr. Soxhlet gefunden, dass je 1 g der verschiedenen Zuckerarten in 1 prozentigen Lösungen die in nachfolgender Tabelle angegebenen Mengen Fehling'scher und Sachsse'scher Lösung reduciert, bezw. dass 100 ccm der letzteren (unverdünnt) durch die daselbst angegebenen Zuckermengen in 1 prozentigen Lösungen reduciert werden.

Zuckerart	1 g Zucker in 1 proz. Lösung reduciert Fehling Sachsse		100 ccm der Lösungen von Fehling Sachsse werden reduciert in 1 proz. Lösung durch	
	cem	cem	mg	mg
Traubenzucker (Dextrose)	210,4	302,5	475,3	330,5
	202,4	376,0	494.1	266,0
Lävulose	194,4	449,5	514,4	222,5
	148,0	214,5	675,7	466,0
Desgl. (nach der Inversion)	202,4	257,7	494,1	388,0
	196,0	226,0	510,2	442,0
	128,4	197,6	778,8	506,0

Wenn man Zuckerlösungen von $1^0/_0$ Gehalt an zwei verschiedenen Zuckerarten, z. B. an Dextrose (durch Inversion von Dextrin erhalten) und an Invertzucker (durch Inversion von Rohrzucker erhalten) einerseits mit Fehling'scher Kupferlösung, andererseits mit Sachsse'scher Quecksilberlösung, wie vorstehend angegeben ist, titriert, so berechnet sich der Gehalt an Dextrose (Traubenzucker) und Invertzucker aus den beiden Gleichungen:

$$ax + by = F$$
 und $cx + dy = S$,

worin bedeutet:

- a die Anzahl der com Fehling'scher Lösung, welche durch 1 g Dextrose (Traubenzucker) reduciert werden,
- b die Anzahl der ccm Fehling'scher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reduciert werden,
- c die Anzahl der com Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 g Dextrose (Traubenzucker) reduciert werden,
- d die Anzahl der cem Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reduciert werden,
- F die Anzahl der für 1 Volumen der Zuckerlösung (etwa 100 ccm) verbrauchten ccm Fehling'scher Lösung,
- S die Anzahl der für 1 Volumen der Zuckerlösung (etwa 100 ccm) verbrauchten ccm Sachsse'scher Lösung,
- x die Menge der gesuchten Dextrose (Traubenzucker) in Gramm, enthalten in 1 Volumen der Zuckerlösung,
- y die Menge des gesuchten Invertzuckers in Gramm, enthalten in 1 Volumen der Zuckerlösung-

Handelt es sich also um Bestimmung von Dextrose und Invertzucker nebeneinander, so würden die obigen Formeln lauten:

$$210.4 \text{ x} + 202.4 \text{ y} = \text{F},$$

 $302.5 \text{ x} + 376.0 \text{ y} = \text{S}.$

Hieraus berechnet man die vorhandenen Dextrose- und Invertzuckermengen in bekannter Weise.

b) Verfahren von J. Kjeldahl. Statt des vorstehenden Verfahrens kann man sich auch des von J. Kjeldahl¹) neuerdings angegebenen Verfahrens bedienen, welches darauf beruht, dass man zunächst das Reduktionsvermögen gegen eine geringe Menge (etwa 15 ccm) Fehling'sche Lösung feststellt und alsdann unter Anwendung einer vielfachen (n) Menge Zuckerlösung eine Bestimmung unter Benutzung von 50 oder 100 ccm Fehling'scher Lösung ausführt.

Kjeldahl führt aber die gewichtsanalytische Bestimmung anders als vorstehend aus und hat infolgedessen auch andere Tabellen (vergl. Tabelle VIII am Schluss) für die Berechnungen aufgestellt. Das Verfahren ist folgendes:

In einen Erlenmeyer-Kolben von ca. 150 ccm Inhalt bringt man zunächst die nötige Menge Fehling'scher Lösung²) — meistens 30 oder 50 ccm, nur bei sehr verdünnten Zuckerlösungen 15 ccm — fügt dann die gemessene Zuckerlösung hinzu, verdünnt auf genau 100 ccm, leitet einen Strom von Wasserstoff durch die Flüssigkeit und erhitzt während genau 20 Minuten auf dem kochenden Wasserbade. Die Filtration und Wägung des gebildeten Kupferoxyduls geschieht wie üblich.

Die Tabelle No. VIII am Schluss giebt an, wie viel der einzelnen Zuckerarten (Dextrose, Lävulose, Galaktose, Arabinose, Laktose und Maltose) unter vorstehender Arbeitsweise je 1 mg Kupfer entspricht.

Die Bestimmung der einzelnen Zuckerarten nebeneinander geschieht in der vorstehenden Weise; die Berechnung z. B. für ein Gemisch von Dextrose und Lävulose durch folgende Formeln:

$$x = \frac{nl - L}{n\left(\frac{l}{d} - \frac{L}{D}\right)}$$
$$y = \frac{nd - D}{n\left(\frac{d}{l} - \frac{D}{L}\right)}$$

und hieraus:

$$p = \frac{p}{d}x + \frac{p}{l}y$$

$$P = \frac{P}{D}nx + \frac{P}{L}ny,$$

worin:

n - vielfache Menge der Zuckerlösung,

p = reduciertes Kupfer bei Anwendung von wenig (z. B. 15 ccm) Fehling'scher Lösung und Zuckerlösung,

1) Zeitschr. f. anal. Chemie 1896, Bd. 35, S. 345 bezw. S. 347.

Um aus diesen Lösungen 15, 30, 50, 75 oder 100 ccm entsprechende Lösungen zu erhalten, löst man 2,6 g, 5,2 g, 8,65 g, 13,0 g oder 17,3 g reines Seignettesalz mit Hilfe von 7,5, 15,0, 25,0, 37,5 oder 50 ccm der Lauge A oder je der Hälfte der Lauge B und fügt die gleichen Volumina der entsprechenden Zuckerlösungen hinzu.

⁹) Die Fehling'sche Lösung hat die übliche Konzentration, nämlich 34,639 g Kupfersulfat, 65 g Natronhydrat und 173 g Seignettesalzlösung, jedoch hebt der Verfasser alle 3 Lösungen, auch die Seignettesalzlösung für sich getrennt auf. Um stets die oben geforderte Flüssigkeitsmenge von 100 ccm einhalten zu können, stellt Kjeldahl 2 Kupferlösungen und 2 Natronlaugen her. Die Kupferlösung A enthält $2\times34,639=69,278$ g $\text{Cu SO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$, die Kupferlösung B $4\times34,639=138,556$ g $\text{Cu SO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$ pro 1 l; ebenso die Lauge A $=2\times65=130$ g reines Natriumhydroxyd, die Lauge B $4\times65=260$ g Natriumhydroxyd pro 1 l (durch Titration bestimmt).

P = reduciertes Kupfer bei Anwendung von mehr Fehling'scher und mehr Zuckerlösung,

d = Dextrosemenge für p reduciertes Kupfer,

D = Dextrosemenge für P reduciertes Kupfer,

C = Lävulosemenge für p reduciertes Kupfer,

L = Lävulosemenge für P reduciertes Kupfer,

x = gesuchte Menge Dextrose,

y = gesuchte Menge Lävulose.

2. Bestimmung der Dextrose und Lävulose durch Reduktion und Polarisation.

Das frühere Verfahren von C. Neubauer wird zweckmässig durch das neuere Verfahren von Halenke und Möslinger¹) ersetzt.

Ein abgemessener Teil der Zuckerlösung wird mit geeigneten Klärmitteln (Bleiessig etc.) geklärt und das Filtrat unter Berücksichtigung der Verdünnung durch das Klärmittel bei 15° polarisiert.

In einem anderen Teil des Filtrats bestimmt man nach Entfernung der störenden Bestandteile von dem Klärmittel — also bei Anwendung von Bleiessig durch Zusatz einer überschüssigen Menge schwefelsauren Natriums (etwa 5 ccm gesättigte Lösung auf 20 ccm Zuckerlösung) und nach Zusatz von Alkali bis zur deutlich alkalischen Reaktion — den Gesamtzucker als Invertzucker nach Meissl (vergl. S. 213).

Da nach den Untersuchungen von Gubbe²) und Obst³) der specifische Drehungswinkel (α_D) bei 15° in ungefähr $10^{\circ}/_{0}$ iger Lösung für Dextrose — 52,5°, für Lävulose — 95,5° ist, so berechnet sich, wenn für 100 ccm Zuckerlösung: d = Dextrose, l = Lävulose, s = Gesamtzucker, (α) = Drehungsgrade einschliesslich Vorzeichen bei 15° und im 100 mm-Rohr bedeutet, nach der Gleichung:

$$(\alpha) = -0.9551 + 0.525 d$$
oder, weil $d = s - 1$ und $1 = s - d$ ist,
$$1 = \frac{0.525 s - (\alpha)^4}{1.48} \text{ und } d = \frac{0.955 s + (\alpha)^4}{1.48} \text{ oder } d = s - 1.$$

Da in den Laboratorien das Arbeiten bei 15° mit Schwierigkeiten verbunden ist, so kann man nach dem Vorschlage von W. Fresenius auch eine Polarisationstemperatur von 20° wählen; es ändert sich dann aber unter Berücksichtigung der Drehungsänderung mit steigender Temperatur die obige Formel für die Berechnung der Läyulose in:

$$1 = \frac{0,525 \text{ s} - (\alpha)}{1,455} \text{ und } d = \frac{0,955 \text{ s} + (\alpha)}{1,455} \text{ oder } d = \text{s} - 1.$$

Diese Methode geht von der Voraussetzung aus, dass der Gesamtzucker bekannt ist, was aber nicht zutrifft, weil von vornherein nicht feststeht, in welchem Verhältnis Dextrose und Lävulose vorhanden sind, beide aber, wie vorhin gezeigt ist, Fehling'sche Lösung in verschiedenem Grade reducieren.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1895, Bd. 34, S. 263.

²⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. in Berlin 1884, Bd. 17, S. 2297.

⁸⁾ Ebendort 1891, Bd. 24, S. 1636.

⁴⁾ Wenn (α), wie in den meisten Fällen, negativ ist (Linksdrehung), so wird in der ersten Gleichung für Berechnung der Lävulose (l) — (— α) = + α , d. h. man muss zu dem Produkt 0,525 s die Linksdrehungsgrade hinzu addieren, in der letzten Gleichung für Berechnung von d dagegen von dem Produkt 0,955 s abziehen, weil + (— α) = — α ist.

Ist (a) dagegen positiv (Rechtsdrehung), so müssen umgekehrt für die Berechnung von 1 die Drehungsgrade abgezogen werden, weil $-(+\alpha) = -\alpha$ ist, für Berechnung von d dagegen hinzu addiert werden.

Wenn aber der Gesamtzucker als Invertzucker berechnet und die Mengen Dextrose und Lävulose nicht sehr weit voneinander abweichen, so ist der Fehler meist nicht gross und kann das schnell auszuführende Verfahren zur annähernden Ermittelung dienen, während die vorhin erwähnten Titrationsverfahren sicherere Resultate liefern können.

3. Bestimmung von Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Maltose, Isomaltose und Dextrin nebeneinander.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit obiger Zuckerarten und des Dextrins bestimmt man:

- a) Das gesamte Reduktionsvermögen für Fehling'sche Lösung:
 - α) in der Lösung direkt,
 - β) nach der Inversion mit Invertin (bei 50-55°),
 - y) in dem Gärrückstande nach dem Vergären mit einer geeigneten, d. h. Maltose nicht vergärenden, reingezüchteten Weinhefe direkt,
 - δ) in dem nach γ erhaltenen Gärrückstande nach der Inversion mit Salzsäure nach Sachsse mit 1, 2 und 3 Stunden Kochdauer.
- b) Die Dextrine durch Alkoholfällung in der ursprünglichen Lösung.

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich:

- 1. der Rohrzucker aus der Differenz von α und β ,
- 2. die Summe von Dextrose und Lävulose aus der Differenz von α und γ ,
- 3. die Summe von Maltose und Isomaltose aus der Differenz von $\boldsymbol{\delta}$ und b,
- 4. der Gehalt an Dextrinen aus b.

Sind einzelne der angeführten Zuckerarten nicht zugegen, so können unter Umständen Vereinfachungen eintreten.

Aus dieser Übersicht ergiebt sich keine Trennung von Maltose und Isomaltose und keine Trennung von Dextrose und Invertzucker; auch ist keine Rücksicht genommen auf den Einfluss, den die Gegenwart von Rohrzucker auf das Reduktionsvermögen anderer Zuckerarten ausübt.

Eine wertvolle Ergänzung der gewichtsanalytischen Bestimmungen ergiebt sich unter Umständen durch Heranziehung der polaristrobometrischen Zuckerbestimmung in den verschiedenen, in obigem Gang in Betracht kommenden Flüssigkeiten.

Wenn demnach die Werte auch nur annähernde sind, so ist doch in allen Fällen, in welchen Malzextrakt oder Stärkezuckersirup, bezw. Most und Süssweine in Frage kommen, ein Bedürfnis für eine solche Trennung der Zuckerarten vorhanden, und für die meisten Fragen genügt die nach vorstehendem Verfahren zu erzielende Genauigkeit.

4. Bestimmung der Stärke.

Als "Stärke" bezeichnen wir diejenigen Kohlenhydrate, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, aber durch Diastase oder überhitzten Wasserdampf löslich gemacht werden und nach der Inversion Fehling'sche Lösung reducieren. Da das Umwandlungsprodukt der Stärke Dextrose ist, wird der Reduktionswert der Zuckerlösung nach Fr. Soxhlet oder Meissl-Allihn ermittelt und auf Dextrose berechnet, deren Menge mit 0,9 multipliziert die vorhandene Stärkemenge ergiebt (vergl. auch Tabelle VI am Schluss).

Unter den vorgeschlagenen Methoden sind erwähnenswert:

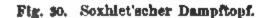
a) 3 g der möglichst fein gepulverten Substanz werden, wenn dieselbe Zucker oder Dextrin enthält, erst mehrmals mit kaltem Wasser ausgezogen, 1) der Rückstand alsdann in einem bedeckten Fläschchen oder noch besser in einem bedeckten Zinnbecher von 150—200 ccm Inhalt mit 100 ccm Wasser gemengt und in einem Soxhlet'schen Dampftopf 3 4 Stunden lang bei 3 Atmosphärendruck erhitzt. In Ermangelung eines Dampftopfes kann man sich auch der Reischauer-Lintner'schen Druckfläschehen bedienen, welche 8 Stunden bei 108—109°- im tilycerinbade erhitzt werden.

Der Inhalt des Bechers bezw. Fläschehens wird sodann noch heiss durch einen mit Asbest gefüllten Trichter filtriert und mit siedendem Wasser ausgewaschen.

darf Rückstand unter dem Mikroskop keine Jodreaktion mehr geben. Das Filtrat wird auf etwa 200 ccm ergänzt und mit 20 ccm einer Salzsäure von 1,125 specifischem Gewicht 3 Stunden lang am Rückflusskühler im kochenden Wasserbade erhitzt. Darauf wird rasch abgekühlt und mit Natronlauge soweit neutralisiert, dass die Flüssigkeit noch eben schwach sauer reagiert, dann auf 500 ccm aufgefüllt und in dieser Lösung die gebildete Dextrose nach Meissl-Allihn bestimmt. Die gefundene Dextrosemenge mit 0,9 multipliziert ergiebt die vorhandene Stärke.

Will man die Dextrose massanalytisch nach Soxhlet bestimmen, so ist dieselbe auf ein geringeres Volumen zu konzentrieren.

- b) Verfahren von M. Märcker und A. Morgen. Da sich nach vorstehendem Verfahren mitunter noch Stärke der Aufschliessung entzieht, so wenden Märcker und Morgen³) folgende sichere Methode an:
- "3 g der zur Analyse vorbereiteten, sehr fein gepulverten Substanz werden mit 50 ccm Wasser in einem kleinen cylindrischen, etwa 100 ccm fassenden Metallgefäss 20 Minuten durch Einstellen in kochendes Wasser verkleistert, sodann auf



70° abgekühlt, mit 5 ccm Malzauszug (100 g Grünmalz auf 500 ccm Wasser) versetzt und 20 Minuten zur Verflüssigung des Stärkemehls in einem Wasserbade bei 70° gehalten. Alsdann fügt man 5 ccm einer 1°/0 igen Weinsäure hinzu (die Flüssigkeit enthält alsdann etwa 0,1°/0 Weinsäure), bringt das mit einem Metall-



⁾ Wenn man den Auszugsrückstand auf dem Filter noch feucht mit Alkohol behandelt und dann an der Luft abtrocknen lässt, so lässt er sich wieder quantitativ vom Filter entfernen. Zieht man nicht mit kaltem Wasser aus, so kaun man auch die getrennt bestimmte Menge Zucker und Dextrin (- Gummi) von der Gesamt-Dextrose abziehen und den Rest auf Stärke berechnen. Sehr fettreiche Stoffe werden vorher durch Ausziehen mit heissem Alkohol oder Äther eutfettet.

M. Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation, 4. Aufl., 1886, S. 94.

schälchen zugedeckte (fefäss in einen Soxhlet'schen Dampftopf und erhitzt \(^1/\gamma\) Stunde auf 3 Atmosphären. Nach dem Erkalten und Öffnen des Wassertopfes senkt man das Gefäss wieder in das 70° warme Wasserbad und versetzt den Inhalt mit 5 ccm Malzauszug; nach 20 Minuten ist nunmehr alles Stärkemehl mit Sicherheit gelöst, man spült den Inhalt des Metallgefässes in einen 250 ccm-Kolben, filtriert nach etwa \(^1/\dagger)\) Stunde ab und invertiert 200 ccm hiervon mit 15 ccm Salzsäure von genau 1,125 specifischem Gewicht in bekannter Weise. Nach dreistündigem Kochen ist die Inversion beendet; man bringt die invertierte Flüssigkeit in eine 500 ccm-Flasche, neutralisiert\(^1\)) die Salzsäure mit Kali- oder Natronlauge, füllt bis zur Marke auf und verwendet von dieser Lösung 50 ccm zur Reduktion der Fehling'schen Lösung. Diese 50 ccm entsprechen 0,24 g Substanz; natürlich ist die in den zugesetzten 10 ccm Malzauszug enthaltene Kohlenhydratmenge zu berücksichtigen."

Zur Bestimmung des Dextrosewertes im Malzauszug werden 50 ccm desselben mit 150 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure wie oben invertiert, dann neutralisiert, auf 250 ccm gebracht und hiervon 50 ccm = 10 ccm ursprünglichem Malzauszug zur Reduktion verwendet.

Bei Verwendung von 10 ccm Malzauszug sind in 50 ccm der invertierten Lösung von der Stärkemehlbestimmung (in 3 g Substanz) 0,8 ccm Malzauszug enthalten, deren Dextrosewert in Abzug zu bringen ist.

c) Methode der Verzuckerung der Stärke durch Diastase, welche das Erhitzen im Dampftopf umgeht.

Von der Substanz wird so viel abgewogen, dass der Stärkegehalt nicht über 2 g beträgt. Die feingemahlene Substanz wird in einer Reibschale mit lauwarmem Wasser angerieben, damit sich keine Klümpchen bilden. Das Ganze wird in einen 200 ccm-Kolben mit so viel Wasser gespült, dass die Gesamtmenge desselben etwa 100 ccm beträgt. Durch Erwärmen im Wasserbade wird nun die Stärke verkleistert und nach Abkühlung auf 50—60° giebt man 15 Tropfen einer Diastaselösung²) hinzu.

Zur Einwirkung der Diastase auf die Stärke wird sodann 2 Stunden lang auf 50—60° erwärmt, auf 200 ccm aufgefüllt und filtriert. 100 ccm des Filtrates werden darauf mit 10 ccm einer Salzsäure von 1,125 specifischem Gewicht versetzt und 3 Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt, das Ganze mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert und auf 250 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 25 ccm zur Bestimmung der Dextrose nach dem oben angegebenen Verfahren verwendet etc. Der Zuckergehalt der Diastaselösung kann vollständig vernachlässigt werden, da er auf 15 Tropfen nur 1 mg beträgt und diese Menge sich ja durch die wiederholten Verdünnungen und Teilungen noch mehr verringert.

Diese Methode ist jedoch weniger empfehlenswert, als die vorhergehenden. Jedenfalls ist sie nur dann zu verwerten, wenn man sich überzeugt hat, dass in dem ausgewaschenen Rückstande der Filtration unter dem Mikroskop durch Jod keine ungelöste Stärke mehr nachweisbar ist.

J. Mayrhofer³) benutzt die Eigenschaft der Stärke, in wässeriger und alkoholischer Kalilauge gelöst und in essigsaurer Lösung durch Alkohol gefällt zu werden, zur quantitativen Bestimmung der Stärke als solcher. Das Verfahren ist aber nur bei Gegenständen anwendbar, die neben Stärke vorwiegend nur Stickstoffverbindungen, Fett und Mineralstoffe enthalten. Es sei daher hier auf dieses Verfahren nur verwiesen.

¹⁾ Die Flüssigkeit darf jedoch eher schwach sauer, als alkalisch reagieren.

^{3) 2} kg frisches Grünmalz werden in einem Mörser zerrieben, mit einer Mischung von 1 l Wasser und 2 l Glycerin übergossen und durchmischt, dann 8 Tage stehen gelassen. Darauf presst man die Flüssigkeit möglichst gut aus und filtriert; das Filtrat ist die anzuwendende Diastaselösung.

³⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1896, Bd. III, S. 429.

5. Bestimmung der verdaulichen Kohlenbydrate.

A. Stutzer und A. Isbert¹) haben s. Z. ein Verfahren angegeben, wie bei den Stickstoffverbindungen durch Behandlung mit Pepsinlösung etc., so bei den Kohlenhydraten durch abwechselnde Behandlung mit Ptyalin- und Diastaselösung die Verdaulichkeit auf künstlichem Wege zu ermitteln. Th. Pfeiffer²) hat aber nachgewiesen, dass das Verfahren bei rohfaserreichen Futtermitteln zu irrigen Ergebnissen führt; da dasselbe fernerhin keine weitere Prüfung erfahren hat, so sei hier auf dasselbe nur verwiesen.

6. Bestimmung der Pentesane.

Unter Pentosanen sind die Anhydride der Penta-Glukosen bezw. Pentosen zu verstehen; bei der Futtermittelanalyse werden aber unter dieser Bezeichnung

Fig. 81. Destillations-Vorrichtung für die Bestimmung der Pentosen.

alle jene Stoffe zusammengefasst, welche bei der Destillation mit Salzsäure von 1,06 specifischem Gewicht Furfurol liefern. Da sich die Pentosen auch physiologisch von den Hexosen verschieden verhalten, so wird die Bestimmung derselben in den Futtermitteln sich bald allgemeinen Eingang verschaffen. Die Methoden hierfür ausgearbeitet zu haben, ist das Verdienst von B Tollens. 3)

α) Phenylhydrazinverfahren. 5 g der zu untersuchenden Substanz — bei pentosenreichen Stoffen 2 3 g — werden mit 100 ccm Salzsäure von 1,06 specifischem Gewicht in einem etwa 300 ccm fassenden Kolben aus einem Bade von Rose'schem Metallgemisch (1 Teil Blei, 1 Teil Zinn, 2 Teile Wismut) destilliert. Wir bedienen uns für die gleichzeitige Ausführung von 4 Bestimmungen der obenstehenden Destillationsvorrichtung (Fig 31) Nachdem jedesmal 30 ccm abdestilliert sind, werden mittelst einer Hahnpipette wieder 30 ccm derselben Salzsäure nachgefüllt,

¹) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1888, Bd. 12, S. 72.

³⁾ Centralbl. f. Agrikultur-Chemie 1888, S. 115.

^{*)} B. Tollens, Landw. Versuchs-Stationen 1893, Bd. 42, S. 381 bezw 398, und Zeitschr d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. D. R. Bd. 44, H. 460.

bis das Destillat 400 ccm erreicht hat und kein Furfurol mehr üherdestilliert, was mit einer Lösung von essigsaurem Anilin festgestellt wird, indem ein Tropfen desselben auf Filtrierpapier, mit dem Destillat zusammengebracht, keine Rotfärbung mehr zeigen darf. Alsdann wird das Destillat mit reiner Soda neutralisiert, mit Essigsäure wieder schwach angesäuert und mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin (12 g Phenylhydrazin und 7.5 g Essigsäure zu 100 ccm aufgefüllt) versetzt und eine halbe Stunde mit einem Rührwerk ausgerührt. Der Niederschlag wird alsdann in der vorgeschriebenen Weise wie bei der Zuckerbestimmung durch Asbest und Glaswolle im Soxhlet'schen Zuckerröhrchen unter Anwendung einer Wasserstrahlpumpe filtriert, bei 60—70° durch Überleiten eines Stromes verdünnter Luft, wobei die ein- und austretende Luft durch Schwefelsäure und Chlorcalcium entwässert wird, getrocknet und gewogen.

Nach dem Wägen giesst man heissen Alkohol durch das Röhrchen, wäscht mit Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther nach, trocknet und wägt abermals. Die Differenz giebt die Menge Furfurolphenylhydrazins (C_5H_4O . N_2H . C_6H_5). Um sichere und übereinstimmende Zahlen zu erhalten, ist erforderlich, dass stets genau nach dieser Vorschrift gearbeitet wird. Von Belang ist dabei der schliessliche Kochsalzgehalt des Destillats; dasselbe enthält bei genauer Einhaltung vorstehender Vorschrift nach dem Sättigen mit Soda rund 81,5 g Kochsalz, oder 100 ccm der Flüssigkeit enthalten, da dieselbe schliesslich 500 ccm beträgt, 16,3 g Kochsalz.

Wenn man für diese übliche Kochsalzmenge den Niederschlag von Furfurolhydrazon mit 0,516 multipliziert und zu dem Produkt 0,0085 addiert, erhält man die Menge Furfurol; man kann auch den Niederschlag ohne grossen Fehler direkt mit dem Faktor 0,538 multiplizieren.¹)

Durch Multiplikation des Furfurolgehaltes mit 2,09 erhält man die Menge Pentosen und durch Multiplikation mit 1,84 die Pentosane.

Man kann aber auch die Pentosen aus dem gewogenen Furfurolphenylhydrazin direkt berechnen, indem z. B. Arabinose — Hydrazon $\times 1,229 + 0,0177$, Xylose — Hydrazon $\times 1,031 + 0,001$, Pentosen (im Durchschnitt von Arabinose und Xylose) — Hydrazon $\times 1,130 + 0,0083$ ist.

Aus den Pentosen berechnet sich dann, da sich Pentosen $(C_5H_{10}O_5)$: Pentosanen $(C_5H_8O_4)$ wie 150: 132 verhalten, die Menge der Pentosane durch Multiplikation der Pentosen mit $\frac{132}{150}=0.88$.

Wenn daher nicht 400 ccm Destillat gewonnen worden sind, sondern weniger, so muss man für je 10 ccm fehlendes Destillat 2,04 g Kochsalz zusetzen, um die Fällung des Furfurols stets in derselben Konzentration vorzunehmen oder nach folgender Tabelle:

Erhalten im Destillat	Fehlen an 400 ccm Destillat ccm	Erforderlicher Zusatz von Kochsalz		
400	'	-		
350	50	10,2		
300	100	20,4		
250	150	30,5		
200	200	40,7		
150	250	50,9		
100	300	61,1		
50	350	71,3		

Nach dem Kochsalzzusatz ist dann auf 500 ccm aufzufüllen.

¹) Bei geringeren Mengen Kochsalz im Filtrat bleibt mehr Furfurolhydrazin gelöst und fällt der Wert 0,0085 höher aus und umgekehrt; bei 75 g beträgt er + 0,010, bei 100 g Kochsalz im Filtrat nur 0,004.

β) Phloroglucin-Verfahren.¹) 2—5 g Substanz werden genau wie bei der Phenylhydrazin-Methode mit Salzsäure von 1,06 specifischem Gewicht destilliert, bis nahezu 400 ccm Destillat übergegangen sind. Darauf setzt man die doppelte Menge des zu erwartenden Furfurols an Phloroglucin purris. E. Merck zu, welches man vorher in etwas Salzsäure von 1,06 specifischem Gewicht gelöst hat, und so viel dieser Salzsäure, dass das Volumen 400 ccm beträgt; man rührt gut um, lässt bis zum folgenden Tage (15—18 Stunden) stehen, filtriert durch ein vorher bei 97 bis 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit 150 ccm Wasser nach, breitet das herausgenommene Filter erst auf Fliesspapier aus, um den grössten Teil des Wassers zu entfernen, trocknet dann im Wassertrockenschrank (also bei etwa 97—100°) 3¹/₈—4 Stunden und wägt.

Um zu sehen, oh man genügend Phloroglucin zugesetzt hat, prüft man die Lösung nach dreistündigem Stehen mit Anilinacetatpapier auf Furfurol, rührt, wenn das Papier gerötet wird, noch eine kleine Menge Phloroglucinlösung hinzu und prüft nach weiteren 3 Stunden abermals, bis keine Furfurolreaktion mehr auftritt.

Das Phloroglucin puriss. E. Merck enthält häufig noch geringe Mengen Diresorcin — erkennbar durch die Violettfärbung, welche entsteht, wenn man eine kleine Menge des Präparates in 2—3 Tropfen Essigsäureanhydrid löst und mit 1—2 Tropfen konzentrierter reiner Schwefelsäure versetzt —. Man kann das Phloroglucin durch häufiges Umkrystallisieren von Diresocrin reinigen (reinstes Phloroglucin schmilzt bei 205—210°, unreines bei 175° und niedriger), indes ist ein geringer Gehalt des Phloroglucins an Diresorcin nach Tollens ohne Einfluss auf das Ergebnis.

Aus der Menge des gewogenen Niederschlages von Furfurol-Phloroglucin, dem Phloroglucid, berechnet man nach Tollens die Menge von Furfurol:

Bei kleinen Mengen Niederschlag durch Division mit 1,82, bei grösseren Mengen Niederschlag durch Division mit 1,93, im Mittel mit 1,84.

Genauere Divisoren je nach der Menge des Niederschlages giebt folgende Tabelle:

Erhaltene Phloroglucid- menge in g	Divisor für die Berechnung auf Furfurol in g	Erhaltene Phloroglucid- menge in g	Divisor für die Berechnung auf Furfurol in g		
0,20	1,820	0,34	1,911		
0,22	1,839	0,36	1,916		
0,24	1,856	0,38	1,919		
0,26	1,871	0,40	1,920		
0,28	1,884	0,45	1,927		
0,30	1,895	0,50	1,930		
0.32	1,904	0,60	1,930		

Aus dem Furfurol berechnet man dann die betreffenden Pentosane oder Pentosen wie folgt.

Pentosane:

(Furfurol — 0,0104) \times 1,68 = Xylan, (Furfurol — 0,0104) \times 2,07 = Araban, (Furfurol — 0,0104) \times 1,88 = Pentosan (im allgemeinen).

¹) B. Tollens und Krüger, Zeitschr. des Vereins für Rübenzucker-Industrie des D. R. Bd. 46, S. 480.

Pentosen:

(Furfurol -0.0104) $\times 1.91$ = Xylose, (Furfurol -0.0104) $\times 2.35$ = Arabinose, (Furfurol -0.0104) $\times 2.13$ = Pentosen (im allgemeinen).

Dieses Verfahren hat vor dem ersteren den Vorzug der Einfachheit, weil das Abstumpfen der Salzsäure mittelst Soda, die Rücksicht auf die vorhandenen Mengen Kochsalz, das Trocknen des Hydrazons im Vakuum als sehr lästig wegfallen, dabei aber die Fällung des Furfurols mindestens ebenso quantitativ und sicher verläuft, als nach der Phenylhydrazin-Methode. Man wird sich daher fortan am zweckmässigsten dieser Methode bedienen. 1)

Nach hiesigen Versuchen²) werden die Pentosane zum Teil auch durch Dämpfen mit Wasser, durch Behandeln mit Diastase, sowie durch verdünnte Säuren und Alkalien, die bei der Holzfaserbestimmung angewendet werden, gelöst. Sie befinden sich daher nach dem jetzigen Gange der Analyse zum Teil bei den Nfreien Extraktstoffen, zum Teil bei der Rohfaser.

Es wäre offenbar eine wesentliche Verbesserung der Futter- und NahrungsmittelAnalyse, eine solche Säure, bew. von solcher Konzentration, in Anwendung bringen zu
können, dass dadurch alle Pentosane und mit ihnen die Hexosane, welche zusammen die
Hemicellulose E. Schulze's ausmachen, gelöst würden und nur die wahre, d. h. nur durch
konzentrierte Säuren lösliche Cellulose neben Ligninsubstanz zurückbliebe. Salzsäure von
1,06 specifischem Gewicht (12% joige), welche zur quantitativen Bestimmung der Pentosane
dient, ist hierzu nicht geeignet, weil sie die Substanz humifiziert, bezw. verkohlt.

Verfasser hofft (l. c.) dieses Ziel aber entweder durch 3—4 stündiges Dämpfen mit $3^{\circ}/_{0}$ iger Schwefelsäure bei 3—4 Atmosphären oder noch leichter und ohne Zerstörung der organischen Struktur durch $1/_{2}$ stündiges Kochen oder 1 stündiges Dämpfen bei 3 Atm. mit Glycerin, das $2^{\circ}/_{0}$ Schwefelsäure enthält, bei 130 bis 140° (137° im Mittel) erreichen zu können.

V. Bestimmung der Rohfaser.

"Unter Roh- oder Holzfaser versteht man den durch eine bestimmte Behandlung der Futter- und Nahrungsmittel mit verdünnten Säuren und Alkalien von bestimmtem Gehalt verbleibenden Rückstand."

1. Nach Henneberg und Stohmann, sogenanntes Weender Verfahren: 3 g der lufttrockenen, feingepulverten Substanz werden mit 200 ccm einer 1,25 prozentigen Schwefelsäure (von einem Gemisch von 50 g konzentrierter Schwefelsäure $= H_2SO_4$ — nicht Anhydrid — mit Wasser bis zu 11 nimmt man 50 ccm, dazu 150 ccm Wasser) $^{1}/_{2}$ Stunde gekocht, dann lässt man absetzen, dekantiert und kocht den Rückstand in derselben Weise zweimal mit demselben Volumen Wasser auf.

Die abgehobenen Flüssigkeiten lässt man in Cylindern absetzen und giebt die niedergeschlagenen Teilchen in das Gefäss mit der zu untersuchenden Substanz zurück. Darauf kocht man den Rückstand $^{1}/_{2}$ Stunde mit 200 ccm einer 1,25 prozentigen Kalilauge (von einer Lösung von 50 g Kalihydrat = KOH — nicht K_{2} O — in Wasser bis zu 1 l nimmt man 50 ccm, dazu 150 ccm Wasser), filtriert durch ein gewogenes Filter und kocht den Rückstand noch zweimal mit demselben Volumen

¹) Die nach diesem Verfahren von 1. B. Tollens und seinen Mitarbeitern (Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Berlin 1891, Bd. 24, S. 3575), 2. von Stone und Jonet (nach Agrikultur Science 1893, Bd. 7, S. 6; im Centralbl. f. Agrikultur-Chemie 1893, S. 677), 3. A. Stift (Österreich-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie und Landwirtsch. 1895, Heft II u. 1897 Heft IV), 4. Councler (Chem. Zeitung 1894, No. 51, S. 968), 5. Lindsey und Holland (Annual Report d. Versuchs-Stationen Amherst. Mass. 1894, S. 179) u. A. ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass die Pentosane in den verschiedenen Pflanzen und Pflanzenteilen sehr weit verbreitet und in den Stroharten bis zu 25% enthalten sind.

²⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1896, Bd. 48, S. 81.

Wasser ¹/₂ Stunde, bringt alles auf ein getrocknetes, gewogenes Filter, wäscht mit heissem und kaltem Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther aus, trocknet, wägt und verascht. Filter plus Rückstand minus Asche ergiebt die Roh- oder Holzfaser.

Dieses Verfahren nimmt jedoch wenigstens 2 Tage in Anspruch; Fr. Holdefleiss¹) und H. Wattenberg²) haben daher zwei andere Ausführungsmethoden in Vorschlag gebracht, welche schneller zum Ziele führen und von denen hier das Verfahren von Fr. Holdefleiss näher beschrieben werden mag.

In den engen, konisch auslaufenden Hals eines birnförmigen Gefässes A (Fig. 32 S. 228) von etwa 250-280 ccm Inhalt bringt man ein Büschel von ausgeglühtem, langfaserigem Asbest, den man fest in die Spitze ansaugt. In dieses Gefäss werden 3 g der lufttrocknen Substanz eingefüllt und 200 ccm einer kochenden Flüssigkeit darauf gegossen, die 50 ccm einer 5 prozentigen Schwefelsäure (vergl. vorstehend) enthält; das Gefäss wird mit einem Tuche dicht umwickelt, um Wärmeausstrahlung zu verhindern, und hierauf durch das Glasrohr c bis auf den Boden Dampf eingeleitet, der in C entwickelt wird. Durch Regulierung der Flamme unter C hat man es in der Hand, ein Hinausschleudern, sowie Zurücksteigen der kochenden Flüssigkeit in A zu verhindern. Letztere Gefahr wird auch durch Anbringung eines U-förmig gebogenen Kugelrohres bei C beseitigt. Nach genau $^{1}/_{2}$ Stunde wird das Kochen durch Abstreifen des Schlauches d vom Glasrohr c unterbrochen und die kochendheisse Flüssigkeit durch Verbindung von b mit einer kräftigen Luftpumpe in das darunter befindliche Gefäss B abgesaugt. Diese Operation wird zweimal mit heissem Wasser wiederholt, darauf wird mit 200 ccm einer 1,25 prozentigen Kalilauge (vergl. vorstehend) gekocht und dann wiederum zweimal mit derselben Menge Wasser gekocht und mit heissem Wasser nachgewaschen.

Schliesslich wird der Birnenrückstand zwei- bis dreimal mit Alkohol und Äther nachgewaschen und samt Gefäss A getrocknet. Die trockne Masse bringt man in eine Platinschale, trocknet nochmals bei 100—105°, lässt erkalten und wägt. Hierauf wird geglüht, erkalten gelassen und wieder gewogen. Erste minus zweite Wägung giebt das Gewicht der Rohfaser. Die ganze Operation kann an einem Tage zu Ende geführt werden.

Man kann aber ebenso zweckmässig die Kochung unter Ersatz des verdunsteten Wassers in einem Becherglase oder in einer Porzellanschale vornehmen und die jedesmalige Abkochung durch ein Asbestfilter nach S. 204, Fig. 26 filtrieren. Statt des Trichters mit Porzellanteller kann man sich auch eines Gooch'schen Tiegels mit Asbestlage bedienen, nur muss letzterer weiter durchlocht sein, als für die Phosphorsäure-Bestimmungen. Der erste Rückstand nach der Kochung mit Schwefelsäure wird mit Asbestfilter abgetrennt, samt letzterem mit Kalilauge gekocht und für die letzte Filtration ein 2. Asbestfilter gebildet.

Auf vorstehende Weise erhält man die aschefreie Rohfaser; in vielen Fällen ist aber auch wichtig, die proteinfreie Rohfaser zu kennen. Man stellt dann in derselben Weise eine 2. Portion Rohfaser dar, ermittelt darin nach Kjeldahl den N-Gehalt, multipliziert letzteren mit 6,25 und bringt diese Menge in Abzug.

Fettreiche Substanzen wie Ölsamen müssen vorher grösstenteils entfettet werden, was man dadurch erreicht, dass man sie in der Birne vor dem Behandeln mit Schwefelsäure durch kochenden absoluten Alkohol auszieht; stärkereiche Stoffe behandelt man zweckmässig vor Anwendung der Säure und Alkalien mit Malzaufguss (100 g Malz

¹⁾ Landw. Jahrbücher 1877, Suppl.-Bd., S. 103.

²) Journ. f. Landwirtschaft 1880, Bd. 21, S. 273.

werden mit 1 l Wasser ausgezogen, vom Filtrat 300 ocm mit 30 g Substanz, die mit 400 ocm Wasser vorher zu Kleister verkocht war, bei 60—70° bis zum Verschwinden der Stärke digeriert und der Rückstand weiter mit Schwefelsäure und Kalilauge wie oben behandelt).

W. A. Withers empfiehlt behufs schnellerer Filtration die Behandlung mit Kalilange der mit Schwefelsäure voraufgehen zu lassen; die Resultate sollen dieselben sein, wie nach dem ersten althergebrachten Verfahren. Ich habe darüber noch keine Erfahrungen sammeln können

Die auf vorstehende Weise erhaltene Rohfaser ist ein Gemenge von reiner Cellulose mit mehr oder weniger anderweitigen Stoffen, je nach der Substanz, aus welcher sie abgeschieden worden ist. Die Rohfaser der Gramineen (Wiesenheu, Stroh und Spreu der Cerealien) ist verhältnismässig am reinsten, sie enthält aber immer noch in 100 Teilen

> 2-3 Teile, die Rohfsser des Kleeheus aber 3-- o Teile Proteinsubstanz: in der Rohfaser, welche man aus dem unter dem Einfluss jener Futtermittel produzierten Darmkot dargestellt hat, findet man, nach dem Stickstoffgehalt berechnet, noch mehr Proteinsubstanz, beziehungsweise 4—5 % und selbst 9-10 %. Aber auch nach Abzug der Proteinsubstanz und der entsprechenden Menge von Kohlenstoff etc. ist die Elementarzusammensetzung des Restes immer noch wesentlich verschieden von derjenigen der reinen Cellulose: die proteinfreie Rohfaser der Gramineen enthält stets 1-2 % die des Kleebeus 3-4% und die des entsprechenden Darmkots sogar 3-4 % bezw. 5-7 % mehr Kohlenstoff, als die Cellulose.

Fig. 32. Apparat zur Holzfaser-Bestimmung nach Holdefleise.

Aus dem Grunde ist seiner Zeit

2. Das Verfahren von Fr. Schulze, als reinere Cellulose liefernd, in Vorschlag gebracht worden. Wenngleich dasselbe jetzt nur wenig mehr zur Anwendung gelangt, so möge es hier doch im Zusammenhang mit anderen vorgeschlagenen Methoden kurz beschrieben werden.

2-5 g der Futtermittel werden der Reihe nach mit Wasser, Alkohol und Äther ausgezogen, getrocknet und zerkleinert.

Alsdann giebt man auf 1 Teil Trockensubstanz 0,8 Teile chlorsaures Kalium und 12 Teile Salpetersäure von 1,10 specifischem Gewicht hinzu und lässt hiermit in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Gefäss 12—14 Tage bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur stehen.

Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit etwas Wasser, filtriert und wäscht zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser nach. Nach Beendigung des Auswaschens spült man den Inhalt des Filters in ein Becherglas und digeriert etwa 3/4 Stunde bei ungefähr 60° mit Ammoniakflüssigkeit (1 Teil käufliches Ammoniak auf 50 Teile Wasser), sammelt auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit derselben kalten Ammoniakflüssigkeit nach, bis das Filtrat ganz farblos abläuft, und wäscht darauf mit kaltem und heissem Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther völlig aus.

Man hat vor allen Dingen während der Maceration ein Steigen der Temperatur über 15° zu vermeiden, da die oxydierende Wirkung leicht zu energisch auftritt und bei mangelhaftem Schutz vor strahlender Wärme sogar Explosionen stattfinden könuen; wenn die Gläser jedoch in richtig temperierten Räumen stehen, so ist kaum eine Erhöhung des Druckes zu bemerken. — In der nach obigem Verfahren abgeschiedenen "Rohcellulose" ist neben Pentosanen muner noch eine kleine Menge Proteinsubstanz enthalten, welche, auf die Trockensubstanz der ursprünglichen Masse berechnet, bei verschiedenen Futtermitteln übereinstimmend nahezu 1.5°/0. bei den betreffenden Kotsorten 0.7—0.8°,0 beträgt. Nach Abzug dieser Proteinsubstanz berechnet sich die Elementarzusammensetzung des Restes fast genau wie die der reinen Cellulose und ist im allgemeinen als solche anzusprechen. Da die Kotcellulose um ein weniges reicher an Kohlenstoff gefunden wurde, als die Futtercellulose, so scheint es rätlich zu sein, die erstere etwas länger stehen zu lassen, anstatt 12—14 vielleicht 14—16 Tage.

3. Verfahren von W. Hoffmeister. W. Hoffmeister¹) hat das Verfahren von Fr. Schulze dahin abgeändert, dass er die Substanz mit hinreichender Salzsäure von 1,05 specifischem Gewicht (meistens genügten auf 1 Teil Substanz 5 Teile Salzsäure) übergiesst, dann so viel chlorsaures Kalium zusetzt, als sich unter öfterem Umschütteln im Verlauf der Reaktion — dieselbe ist durchweg in 24 Stunden beendet — löst.

Hoffmeister findet aber, wie ebenso früher C. Krauch und der Verfasser, dass das Chlor²) auch die Cellulose angreift, und hat, wenn auch nicht für die praktische Futtermittelanalyse, so doch für eingehendere wissenschaftliche Untersuchungen folgendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung reiner Cellulose vorgeschlagen:

Die thunlichst zerkleinerte Pflanzenmasse wird erst mit Äther und, um die Extraktionsrückstände des Eisessigs und Ammoniaks möglichst rein zu erhalten — um nur reine Cellulose zu gewinnen, ist es überflüssig —, mit Alkohol und Wasser ausgezogen, vollständig getrocknet und in einem Kolben mit Kühlvorrichtung mit mindestens der 5 fachen Menge Eisessig im Wasserbade bei 88—92° — nur erst bei 95—98° findet schwache Zuckerbildung aus Cellulose statt — behandelt. Den stärkemehlhaltigen Stoffen setzt man auf 3° ccm Eisessig 1 Tropfen konzentrierte Salzsäure zu; für stärkefreie Stoffe wird nur Eisessig verwendet. Erstere behandelt man unter jeweiligem Umschwenken 3—4 Stunden in dieser Weise, letztere mindestens 2 Tage. Für verholzte Stoffe empfiehlt sich eine häufigere Behandlung mehr, als eine sehr lange Zeit andauernde.

Hiernach wird abfiltriert und der Rückstand in derselben Weise mit starker Ammoniakfüssigkeit behandelt, indem man dieselbe erst zum Sieden erhitzt und nun allmählich, während etwas Ammoniak verdunstet, die Temperatur erhöht.

Es wird filtriert³) und der ausgewaschene und getrocknete Rückstand unter öfterem Emschütteln 24 Stunden mit reichlichen Mengen Kupferoxydammoniak⁴) ausgezogen.

¹⁾ Landw. Jahrbücher 1888, S. 241, und 1889, S. 767.

²) Nach H. Müller soll Bromwasser Cellulose bei 200 im zerstreuten Tageslicht nicht angreifen, dagegen alle übrigen Bestandteile der rohen Pflanzenfaser in in Wasser und Ammoniak lösliche Produkte überführen.

²) Um ein Festkleben des Rückstandes an das Filtrierpapier zu vermeiden, wird zuletzt mit Weingeist ausgewaschen.

¹⁾ Das Kupferoxydammoniak wird in der Weise bereitet, dass man eine beliebige Kenge von Kupfersulfat mit so viel Ammoniak fällt, bis eine eben entstehende dunklere Färbung der Flüssigkeit einen kleinen Überschuss von Ammoniak anzeigt, den entstandenen Niederschlag durch Dekantation wiederholt mit Wasser auswäscht, in der Kälte mit Wasser und so viel Natronlauge übergiesst, dass der anfangs grüne Niederschlag hellblau wird, dann auf gleiche Weise auswäscht und den Rückstand in stärkstem Ammoniak (von 24° 0) löst.

Die Flüssigkeit ist bei viel vorhandener zugänglicher Cellulose anfänglich gallertartig und wird schliesslich nach dem Lösen sirupdick. Man lässt absetzen und filtriert die klare Flüssigkeit durch einen Propfen von Glaswolle. Der ungelöste Rest wird noch einigemale mit Ammoniak und wenn nötig mit Kupferoxydammoniak übergossen. Filtriert die Flüssigkeit durch die Glaswolle nicht mehr, so spült man den Rest von dem Filter mit Ammoniak zurück, lässt absetzen und filtriert von neuem.

Der Rückstand wird im Kolben unter Vermeidung starker Erhitzung hit Salzsäure neutralisiert, digeriert, ausgewaschen und wiederum mit Kupferoxydammoniak ausgezogen; diese Operationen werden so oft wiederholt, bis keine Cellulose mehr gelöst wird. Es bleibt von holzigen Stoffen eine braune körnige Masse zurück, die, wenn man genügend oft behandelt hat, keine Cellulose mehr enthält, wovon man sich überzeugen kann, wenn man dieselbe vorsichtig mit dem Chlorgemisch behandelt. Sie wird darin gelbbräunlich und löst sich, nachdem sie ausgewaschen, vollständig in Ammoniak.

Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man nach Entfernung aller Cellulose den Rest mit Eisessig anhaltend kocht; dann löst er sich nach dem Auswaschen ebenfalls in Ammoniak. Die klare Lösung der Cellulose in Kupferoxydammoniak wird in einer flachen Schale auf dem Wasserbade bei gelinder Temperatur verdampft, nach dem Erkalten mit Wasser, dann mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion und mit Alkohol versetzt und der Niederschlag auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt. Mit den späteren Auszügen verfährt man ebenso, bringt die Cellulose auf dasselbe Filter, wäscht mit verdünntem, zuletzt etwas Ammoniak enthaltendem Alkohol, um noch geringe Mengen färbender Substanzen zu entfernen, aus, und will man schöne Präparate erzielen und das gummiartige Eintrocknen vermeiden, am Schluss mit konzentriertem Alkohol und wasserfreiem Äther, womöglich unter Benutzung der Saugpumpe, auf welche Weise es gelingt, jede Form der Cellulose als rein weisses feines Pulver zu erhalten.

Ein Verlust an Cellulose dann, wenn die Substanz durch Kupferoxydammoniak noch nicht völlig erschöpft ist, ist nicht zu befürchten, da sie nach dem Ansäuern mit Salzsäure unlöslich ist und bei dem nächsten Ausziehen gewonnen wird.

Die so erhaltene Cellulose kann dann nach Belieben auf ihre löslichen Formen untersucht werden.

4. Verfahren von G. Lange. 1) G. Lange hat auf Grund der Beobachtung von Hoppe-Seyler, dass Cellulose beim Schmelzen mit stärkstem Ätzalkali bis zu 200° nicht merkbar angegriffen wird, während nach seiner eigenen Beobachtung das Lignin in Cellulose und Ligninsäure gespalten wird, folgende Methode zur Bestimmung von Cellulose in Vorschlag gebracht:

Je 10 g der auf ihren Cellulosegehalt zu untersuchenden Substanz werden mit dem 3—4 fachen Gewicht reinen Ätzkalis und etwa 30—40 ccm Wasser in eine geräumige. ziemlich steile, tubulierte Retorte gebracht, diese sodann mittelst eines Glasstöpsels geschlossen und im Ölbade oder nach Tollens im Phenoldampf erhitzt. Die Temperatur des Olbades wird durch ein Thermometer, dessen Kugel sich mit dem Boden der Retorte in gleicher Höhe befindet, gemessen. Bei etwa 140° tritt unter lebhaftem Schäumen das Sieden ein; die Temperatur wird nach und nach bis gegen 180 gesteigert und das Erhitzen etwa 1 Stunde fortgesetzt. Das Aufschäumen ist dann vorüber. Die Massen in der Retorte fallen zusammen, glätten sich und trocknen schliesslich ein: Ende der Reaktion. Die Retorte wird aus dem Ölbade entfernt, der Inhalt nach dem Erkalten auf etwa 80° mit heissem Wasser versetzt und vorsichtig unter gründlichem Nachwaschen mit heissem, schliesslich mit kaltem Wasser in ein Becherglas gespült. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch alsbald ein dickflockiger Niederschlag, durchsetzt von Celluloseteilchen, die in der starken Lauge noch suspendiert geblieben waren, entsteht; durch die Säure wird die Cellulose quantitativ ausgefällt. Der Inhalt des Becherglases wird durch vorsichtigen Zusatz sehr verdünnter Natronlauge eben schwach alkalisch gemacht, so dass alle ausgefällten Stoffe mit Ausnahme der Cellulose wieder in Lösung

¹⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie Bd. 14, S. 283.

gehen. Mit starker Wasserstrahlpumpe wird über einem aus einem Stück bestehenden, siebartig fein durchlöcherten Platinkonus abgesaugt, der Rückstand im Trichter tüchtig mit heissem und kaltem Wasser nachgewaschen, aus dem Trichter entfernt, mit Alkohol behandelt, wieder abgesaugt und mit Äther gewaschen, schliesslich auf dem Wasserbade getrocknet und gewogen. Durch Veraschen des Rückstandes und Substraktion des Gewichts der Asche vom Gesamtgewicht des erhaltenen Produktes findet man den Gebalt an reiner Cellulose. Der ganze Vorgang erfordert bei einiger Übung einen Zeitaufwand von nur 5-6 Stunden und bietet den Vorteil grosser Genauigkeit des erhaltenen Resultates, da ja die Cellulose, wie oben bemerkt, durch das Schmelzen nicht angegriffen wird.

- 5. Verfahren von M. Hönig. 1) Dieses Verfahren beruht darauf, dass Eiweiss und Stärke beim Erhitzen mit Glycerin bis auf 2100 angegriffen und gelöst werden, Cellulose aber nicht.
- 2 g Substanz werden mit 60 ccm Glycerin in ein grosses Probierglas, welches in einer Flasche mit konzentrierter Schweselsäure steht, gebracht. Man erhitzt die Schweselsäure im Ansange nicht zu stark, um allzu starkes Schäumen der kochenden Glycerinmischung zu verhindern. Bei 130° beginnt eine zuweilen ziemlich hestige Reaktion, welche bei 160° aufhört. Das Erhitzen wird darauf bis 210° fortgesetzt; man lässt alsdann abkühlen, giesst die Glycerinstüssigkeit in 200 ccm Alkohol, welche sich in einem Becherglase besinden, wäscht, das Probierglas mit höchstens 50 ccm Wasser nach und setzt der Flüssigkeit ungefähr 1.5 Volumen Äther zu. Nach dem Absitzen filtriert man den Niederschlag ab und kocht ihn mit Wasser, wobei lösliche Stärke und Dextrin in Lösung gehen, die Cellulose dagegen zurückbleibt, die getrocknet und gewogen werden kann.

Statt des gefährlichen Schwefelsäurebades empfiehlt B. Tollens das Erhitzen in einem Mantelrohr mit Naphthalin vorzunehmen.

- 6. Verfahren von Gabriel. Gabriel²) hat die Methoden von Lange und Hönig vereinigt und verfährt wie folgt:
- 2 g Substanz werden mit 60 ccm Glycerin-Kalilauge (33 g Ätzkali auf 1 l Glycerin) im Kolben mit Thermometer auf freier Flamme erhitzt, bis die Temperatur 180° erreicht hat. Nachdem die Masse auf 140° erkaltet ist, entleert man sie in eine Schale, in welcher sich 200 ccm siedendes Wasser befinden. Man rührt um, lässt gut absetzen und zieht die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit mittelst eines mit Leinwand überspannten Hebers ab. Der Rückstand wird dann noch 2 mal mit 200 ccm Wasser, das letzte Mal unter Zusatz von 5 ccm 25°, iger Salzsäure aufgekocht, zuletzt mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und gewogen.
- 7. Verfahren mit Chlor, Brom etc. Auch sind zur Darstellung reiner Cellulose vorgeschlagen: Chlor und Chlorwasser bezw. Chlorkalklösung von Fremy und Terreil, D Cross und Bevan, D Verfasser U. A.; ferner Bromwasser von H. Müller.

Aber alle diese Verfahren haben nach den Untersuchungen von B. Tollens und H. Suringar⁷) den Übelstand, dass sie entweder wie das allgemein eingeführte Verfahren von W. Henneberg und Mitarbeitern keine reine Cellulose liefern oder letztere mehr oder weniger stark angreifen. Nur das Verfahren von Fr. Schulze, welches aber wegen seiner Langwierigkeit kaum allgemeinen Eingang finden kann, liefert eine sonst reine Cellulose und ohne wesentliche Verluste.

¹⁾ Chem. Zeitung 1890, S. 868 und 902.

²⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie Bd. 16, S. 270.

³⁾ Bull. Soc. chim. (II), 9, S. 439.

⁴⁾ Cross und Bevan, Cellulose, anautline of the Chemistry of the struktural elements of plants S. 45.

⁵⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 16, S. 415.

⁶⁾ Centralbl. f. Agrikultur-Chemie 1877, Bd. 11, S. 273.

⁷⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 712 und 742.

VI. Bestimmung der Asche.

Etwa 5 oder 10 g der lufttrockenen Substanz werden in einer Platinschale bei anfangs kleiner Flamme verbrannt.

Es ist zweckmässig, sobald ein vollständiges Verkohlen stattgefunden hat, die Flamme zu löschen; es findet alsdann durch allmähliches Verglimmen im Innern der verkohlten Substanz ein fast vollständiges Veraschen statt, worauf man in den meisten Fällen zur Erzielung einer schön weissen Asche nur nötig hat, die Substanz einmal mit Wasser anzufeuchten, dieselbe zu trocknen und nun noch einige Zeit einer stärkeren Flamme auszusetzen.

Bei Stoffen, welche viel Salze enthalten, ist man gezwungen, die noch Kohlenteile enthaltende Asche mit Wasser auszulaugen und den Rückstand weiter zu verbrennen. Man erhält in kurzer Zeit auf diese Weise eine thunlichst von Kohle freie Asche, welche mit der erhaltenen Lauge vereinigt, zur Trockne verdampft, nochmals schwach geglüht und gewogen wird. Zur Ermittelung des Gehaltes an "Reinasche", d. h. der von Kohle, Sand und Kohlensäure freien Asche, verfährt man nach S. 186 u. f.

Bestimmung des Sandes in den Futtermitteln.

Zur schnellen Bestimmung des Sandes sind verschiedene Vorschläge 1) gemacht.

a) Chloroformprobe. 5 oder 10 g des Futtermittels werden in einem Reagenzglase mit Chloroform geschüttelt, kurze Zeit stehen gelassen, die ausgeschiedenen mineralischen Beimengungen gesammelt und gewogen.

- b) Verfahren von A. Stutzer. 10 g des Futtermittels werden in einem Becherglase mit Alkohol durchfeuchtet, darauf mit 300—400 ccm 1% iger Salzsäure übergossen und gekocht. Beim Umrühren setzt sich Sand, Erde etc. auf dem Boden des Becherglases ab; der Sand wird von der überstehenden Masse durch Dekantation gereinigt, auf einem Filter gesammelt, verascht und gewogen.
- c) Verfahren von A. Emmerling. Zu demselben dient ein steiler Glastrichter, der in einen Cylinder übergeht; letzterer ist am Grunde verjüngt und mündet in ein kurzes Röhrchen aus, mit dem eine kalibrierte Messröhre gleicher Weite verbunden wird. Der Apparat wird nahe bis zum Konus mit ca. 100 ccm Zinkvitriollösung von 1,43 specifischem Gewicht 1 kg krystallisiertes Salz auf 725 g Wasser —, der Konus hierauf mit Wasser durch vorsichtiges Aufschichten aufgefüllt. Auf die Oberfläche bringt man 20 g (bei Ölkuchen vorher aufgekochter) Substanz, die man unter Rühren mit dem Draht mit der obersten Wasserschicht bis zur Durchfeuchtung vermengt. Man rührt so lange, als man noch Sandkörner in der Zinksalzschicht herabsinken sieht; wenn dies aufhört, muss man auch die Grenzzonen durchrühren, bis kein Sand mehr ausgeschieden wird. Hat sich der Sand dann in dem Messröhrchen angesammelt und gesetzt, so wird abgelessen. 1 Teilstrich 0,2 g entspricht $1 \, ^{0}$ /o Sand. Die Teilung reicht bis $10 \, ^{0}$ /o Sand. Ein zweites kleineres Röhrchen mit einer Marke bei 0,2 g $= 1 \, ^{0}$ /o Sand dient zur raschen Prüfung, ob mehr oder weniger als $1 \, ^{0}$ /o vorhanden ist.

Da diese Methoden, wie A. Emmerling für seine Methode selbst hervorhebt, ²) nur annähernd richtige Resultate liefern, im letzten Falle auch die ständige Beibehaltung der Reinheit und Konzentration der Zinkvitriollösung mit Schwierigkeiten verbunden ist, so bestimmt man den Sand- und Thon- (Erde-) Gehalt am sichersten in der Weise, dass man 5 oder 10 g des Futtermittels einäschert, die Asche in verdünnter Salzsäure löst, die Lösung filtriert, auswäscht, den Rückstand vom Filter in eine Schale spült, zur Entfernung der ausgeschiedenen Kieselsäure

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1893, Bd. 43, S. 357.

²) Ebendort 1896, Bd. 47, S. 221.

mit Sodalösung unter Zusatz von etwas Natriumhydrat kocht, die Lösung durch dasselbe Filter filtriert, den Rückstand auswäscht, einäschert und als Sand + Thon wägt.

Nicht selten kommt in den Futtermitteln auch eine erhebliche Menge kohlensaurer Kalk — herrührend von Mörtel oder Mauerputz als Zusammenfegsel — vor; die Menge desselben lässt sich aus einer Bestimmung der Kohlensäure in dem natürlichen Futtermittel (nach S. 17) berechnen oder aus einer Bestimmung des Kalkes in der Asche schliessen, wobei in letzterem Falle die mittlere Menge des in dem betreffenden Futtermittel enthaltenen Kalkes abgezogen werden muss.

Prüfung der Futter- und Nahrungsmittel auf Beschaffenheit (auf Schimmel- und Fäulnispilze von A. Emmerling). 1)

Zu den Kulturversuchen dienen Erlenmeyer-Kölbchen von ca. 50 ccm Inhalt, welche, mit Baumwolle verschlossen, durch 2 stündiges Erhitzen auf ca. 150° (oder eine Stunde bei 160°) im Thermostaten sterilisiert werden. Das destillierte Wasser wird vor dem Versuch in üblicher Weise (durch Kochen in demselben Kölbchen) sterilisiert.

In dieses Kölbchen füllt man die zu untersuchenden Stoffe mittelst sterilisierter Gerätschaften: bei pulverförmigen Stoffen mittelst Löffels oder Spatels, bei harten Stoffen, wie Ölkuchen, mittelst Feile und Bohrer.

Stets dienen nur kleine Proben zu den Versuchen, welche gleichzeitig zwei bis dreimal oder noch öfter angesetzt werden. Man setzt nur so viel von dem Stoffe zu, dass das Wasser ausreicht, um das Material gut zu durchfeuchten.

Die Baumwollverschlüsse werden dann in üblicher Weise an ihrer Aussenseite angebrannt, zur Abhaltung des Schimmels mit einer Papierkappe überzogen, darauf die Kölbchen 24 Stunden einer Temperatur von 35° im Brutofen etc. ausgesetzt.

Bei stark verschimmelten oder verdorbenen Futter- und Nahrungsmitteln überzieht, sich die Oberfläche häufig schon nach 24 Stunden mit einer weissen Decke; je später diese auftritt, um so weniger sind die Futtermittel als verschimmelt oder verdorben anzusehen. Denn nach 3—4 Tagen tritt auch bei den besten Futter- und Nahrungsmitteln etwas Schimmel auf.

Nach Auftreten des weissen Überzuges öffnet man das Kölbehen und prüft den Inhalt in erster Linie auf seinen Geruch; ein Geruch nur nach weiniger Gärung (wie bei Cerealien und deren Abfällen) deutet auf Unverdorbenheit hin; ebenso giebt sich die grössere oder geringere Verschimmelung bezw. Fäulnis durch den Geruch zu erkennen. Durch eine mikroskopische Untersuchung des weissen Überzuges kann man sich sodann davon überzeugen, ob nur Schimmel oder Bakterien (Zooglöen) vorliegen, welche letztere ebenfalls einen weissen Überzug hervorrufen.

Die Untersuchung der Kultur auf schädliche oder pathogene Bakterien ist Sache eines Bakteriologen von Fach.

B. Untersuchung der Futtermittel im besonderen.

I. Grün- und Rauhfutter.

1. Probenahme.

Wenn die zur Analyse zu verwendende Probe der mittleren Beschaffenheit eines grösseren Haufens oder Vorrates möglichst nahe entsprechen soll, so lässt

¹⁾ Nach einer freundlichen Mitteilung desselben hier aufgenommen.

man die ganze Futtermasse umstechen und nimmt von verschiedenen Stellen des Vorrates jedesmal eine Handvoll heraus, im ganzen 10—20 und mehr Einzelproben. Die so entnommene grössere Menge des Futters wird thunlichst gemischt, entweder vom Einsender oder im Laboratorium auf der Häcksellade zu feinem Häcksel zerschnitten und der Häcksel gehörig durcheinandergemengt, bevor man zu der Probenahme für die Analyse schreitet; hierzu genügt ca. $^{1}/_{8}$ —1 kg.

Von Grünfutter ist eine grössere Menge in natürlichem Zustande — um eine grössere Wasserverdunstung zu vermeiden — erforderlich, nämlich 5—10 kg. Das Zerschneiden zu Häcksel wird im Laboratorium vorgenommen.

Bei genauen Fütterungsversuchen muss man von dem betreffenden, den Tieren zugewogenen Futter während der ganzen Dauer der Fütterungsperiode alltäglich, bezw. alle 2 oder 3 Tage, eine Handvoll (besser noch jedesmal einen aliquoten Teil) zurücklegen, vor Staub und Wasserverlust etc. bewahrt aufheben und dann später das Ganze zu feinem Häcksel zerschneiden, um daraus die für die Analyse bestimmte Probe zu entnehmen. Oftmals wird es auch zweckmässig sein, die fein zerschnittene Masse zunächst mittelst Siebe in verschiedene Teile zu zerlegen und von jedem derselben eine aliquote Menge abzuwägen.

2. Zerkleinerung und Wasser-Bestimmung.

Von dem feinen Häcksel wird eine bestimmte Gewichtsmenge (also bei Trockenfutter etwa 500—1000 g, bei Grünfutter 4000—5000 g) abgewogen, auf Hürden mit Papierunterlage in dünner Schicht ausgebreitet, in einem Lufttrockenschrank¹) bei ca. 50—60 ° so lange vorgetrocknet, bis die Masse bröcklig und spröde geworden ist und mit der Schrotmühle gemahlen bezw. gepulvert werden kann. Alsdann nimmt man die Hürden heraus, lässt das getrocknete Futter einige Stunden an der Luft liegen, damit dasselbe bei gewöhnlicher Lufttemperatur wieder so viel Wasser aufnimmt, als etwa beim Mahlen aufgenommen werden könnte, wägt dann die Gesamtmasse zurück und pulvert mit der Schrotmühle.

Als Schrotmühlen sind eine ganze Anzahl in Gebrauch; wir benutzen seit Jahren die nebenstehende Art (Fig. 33 S. 235), ²) welche den Vorzug bietet, dass der Mantel m abgenommen und der Konus k etc. gereinigt werden kann, ohne dass die Mühle sonstwie aus einandergenommen zu werden braucht.

Bei a fliesst die geschrotene Masse in eine vorgesetzte Blechschale; an dem unteren Rad r ist eine Vorrichtung zum Hoch- und Niedrigstellen des Konus k angebracht. Auch lässt sich durch mehr oder weniger kräftiges Aufschrauben des Mantels m eine engere und weitere Stellung der Mühle bewirken.

Wir treiben die Mühle durch einen Wassermotor von ¹/₈ Pferdekraft, indem die Kurbel K fehlt und das Rad R durch eine Schnur mit dem Triebrad des Wassermotors verbunden wird.

In vielen Fällen genügt die Zerkleinerung mit der Schrotmühle allein nicht; besonders bei Getreidekörnern ist ein feineres Pulvern erforderlich, um übereinstimmende Resultate z. B. für die Stärkebestimmung, ferner für die künstliche Verdauung der Sticksubstanz zu erhalten.

Hierzu eignet sich unter anderem gut die Excelsior-Schrot- und Gewürzmühle. 3)

¹) In den agrik.-chem. Laboratorien hat man für den Zweck grosse, 1,5 m hohe, 70—80 cm tiefe und breite Trockenschränke, welche durch einen um die Feuerung gelegten Luftkanal (event. auch durch Gasflamme) oder durch Wasserdampf erwärmt werden.

²⁾ Dieselbe ist von Schlossermeister A. Husadel-Münster i. W. (Kathagen) angefertigt worden.

³⁾ Zu beziehen von dem Grusonwerk Magdeburg-Buckau; dasselbe liefert eine grössere Sorte für Kraft- und eine kleinere Sorte für Handbetrieb.

M. Märcker hat für den Zweck die umstehende Zerkleinerungsmühle!) (Fig. 34 S. 236) hergestellt. A ist eine eiserne Schale mit gerippter Bodenplatte aus Hartguss oder Gussstahl und einem in der Schale excentrisch befindlichen Läufer B; durch eine Transmission F wird das Übertragungssystem C₁ bis C₂ in Bewegung gesetzt und hierdurch die Schale A und der Läufer B in eine entgegengesetzte Rotation versetzt. Durch die Bleigewichte bei D wird ein Druck des Läufers B auf die Grundplatte A je nach Bedürfnis - bei schwerer zu zerkleineruden Stoffen stärker — ausgeübt. Durch einen gut schliessenden, auf beistehender Zeichnung nicht angebrachten Blechdeckel über A wird das Verstäuben der feinpulverigen Masse verhindert. Die Mühle kann durch einen kleinen Wasser- oder Dampfmotor, eine Gaskraftmaschine oder auch ein Schwungrad in Bewegung gesetzt werden.

Von der gepulverten Masse werden 5-10 g in Trockenkölbehen abgewogen und einige Zeit bei 105° weiter getrocknet, um alles Wasser zu entfernen und zu bestimmen.

Fig. 33. Schrotmühle.

Die Berechnung des ursprünglichen Wassergehaltes ist folgende: Angenommen, es seien

ursprünglich abgewogen		11 Grünfutter 4020,55 g 598,68 "
Ferner mögen	 7,5865 g	8,1435 g
bei 105° noch verlieren		0,4587
also Wasser in Prozent enthalten		5,63 %
oder Trockensubstanz	 93,13 "	94,37

¹⁾ Dieselbe wird von Mechaniker Dreefs in Halle a. S. geliefert.

Man kann nun die in 921,10 g noch vorhandene Wassermenge nach der Gleichung x: 921,10 = 0,5216: 7,5865, oder einfacher nach dem Ansatz $\frac{921,10\times6,87}{100}=63,279$ g berechnen; diese von 921,10 g abgezogen, ergeben den wirklichen Trockensubstanzgehalt. Aber noch einfacher ist, wenn man von der letzteren prozentigen Trockensubstanz ausgeht und auf die ursprüngliche Masse direkt berechnet; wenn die bei 50—60° vorgetrocknete Substanz 93,13°/ $_0$ bezw. 94,37°/ $_0$ Trockensubstanz enthält, so ergiebt sich für die ursprüngliche Masse

Rauhfutter
$$\frac{921,10\times93,13}{100} = 857,820 \text{ g}$$
 $\frac{598,68\times94,37}{100} = 564,974 \text{ g},$ also prozentiger Gehalt der ursprünglichen Masse an Trockensubstanz: $\frac{857,820\times100}{1005,28} = 85,33\%$ $\frac{564,974\times100}{4020,55} = 14,05\%$

Fig. 84. Zerkleinerungsmühle von M. Märcker

8. Die Bestimmung der einselnen Bestandteile

erfolgt nach den vorstehend beschriebenen Methoden in der lufttrocknen Substanz. Um die gefundenen Resultate auf ursprüngliche Substanz zu berechnen, hat man die gefundenen Zahlen einfach nach der Gleichung:

für I. x:85,33 = 1:93,13 (= 0,9162) mit 0,9162 für Rauh-Trockenfutter, für II. x:14,05 = 1:94,37 (= 0,1489) mit 0,1489 für Grünfutter zu multiplizieren

Für gewöhnlich wird man indes die für die lufttrockene Substanz gefundenen Zahlen erst auf wasserfreie und von da auf ursprüngliche Substanz berechnen, um auch die Zusammensetzung der Trockensubstanz zu finden. Man hat dann die gefundenen Zahlen nach der Gleichung:

I.
$$x:100 = 1:93,13 (= 1,074)$$
 mit 1,074,
II. $x:100 = 1:94,37 (= 1,059)$ mit 1,059

zu multiplizieren, um die Zusammensetzung der Trockensubstanz zu erhalten, und die Prozentzahlen hierfür mit $\frac{85,83 \times 1}{100} = 0,8533$ (für I.) und mit 0,1405 (für II.) zu multiplizieren, um die prozentige Zusammensetzung der ursprünglicheu Substanz zu finden. Ein Beispiel wird dieses näher erläutern.

I. Rauhtrockenfutter (Wiesenheu).

	Lufttrockene Substanz %	$ \left.\begin{array}{c} \text{mal} \\ 1,074 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c} \text{Trockensubstanz} \\ \bullet \\ \bullet \\ \end{array}\right. $	mal Ursprüngliche Substanz
Wasser	6,87		14,67
Rohprotein	9,58	10,29	8,78
Rohfett	2,57	2,76	2,36
N-freie Extraktstoffe .	46,60	50,03	42,68
Rohfaser	28,97	31,11	26,55
Asche	5,41	5,81	4,96.

II. Grünfutter (Rotklee vor der Blüte).

	Lufttrockene Substanz	$ \left.\begin{array}{c} \text{mal} \\ 1,053 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c} \text{Trockensubstanz} \\ \text{substanz} \\ \text{e/e} \end{array}\right. $	
Wasser	5,63	_	85,95
Rohprotein	18,67	19,77	2,78
Rohfett	3,87	4,09	0,57
N-freie Extraktstoffe	40,76	43,26	6,07
Rohfaser	21,55	22,82	3,21
Asche	9,52	10,08	1,42.

II. Sauerfutter, Pressfutter (Ensilage), Schnitzel (frisch und eingesäuert).

Die Probeentnahme, Vorbereitung für die Analyse, die Wasserbestimmung und Berechnung erfolgt wie unter No. I bei Rauh- und Grünfutter.

Sollte das Sauer- und Pressfutter sehr wasserreich sein, so dass Wasser abtropft oder doch ins Papier eindringt, so muss das Vortrocknen bei 50—60° in grossen flachen Porzellanschalen vorgenommen werden.

Beim Trocknen dieser Futterstoffe geht ein Teil des Stickstoffs in Form von Ammoniak und der organischen Säuren in Form von flüchtigen Säuren (Essigsäure etc.) verloren; man findet daher für diese Futterstoffe durch obige Wasserbestimmung leicht zu wenig Trockensubstanz. Für ganz genaue Untersuchungen ist daher die Menge der flüchtigen Stickstoff-Verbindungen und Säuren durch Bestimmung in der frischen und getrockneten Substanz zu ermitteln und die Differenz der in üblicher Weise gefundenen Trockensubstanz zuzuzählen. Für die Bestimmung des Stickstoffs und der freien Säuren an sich ist dieser Umstand ganz unbedingt zu beachten.

O. Kellner¹) fand z. B. erhebliche Verluste an Stickstoff im Sauerfutter, wenn er den flüchtigen Stickstoff in Form von Ammoniak etc. nicht berücksichtigte. Auch findet man in dem bei 50—60° vorgetrockneten Sauerfutter entweder keine oder doch erheblich weniger freie Säure, als im frischen Zustande. Um daher Gesamtstickstoff und freie Säure zu finden, darf man nicht wie bei Trockenfutter die vorgetrocknete, sondern muss man die ursprüngliche frische Masse verwenden.

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 32, S. 56, und Chem. Zeitung 1890, S. 905.

1. Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs.

Zur Ermittelung des Gesamt-Stickstoffs kann man wie folgt verfahren:

a) 100 g (bei feinstengeligen) oder 200 g und mehr (bei grobstengeligen Massen) des thunlichst fein zerschnittenen Sauer- bezw. Pressfutters werden wie bei Stallmist (S. 127 b) in 100-200 ccm der für die Kjeldahl-Methode bestimmten Schwefelsäure, welche sich in einer geräumigen, vorher nebst Pistill gewogenen Porzellanschale befindet, nach und nach in kleinen Portionen eingetragen, indem man mit dem Pistill langsam rührt und die härteren Stücke leise zerdrückt. Man trägt erst eine neue Portion ein, wenn die vorherige der Hauptsache nach zergangen ist. Bei feinstengeligen und feuchten Futtermassen zergeht alles infolge der natürlichen Erhitzuug verhältnismässig rasch zu einem gleichmässigen, mehr oder weniger dünnen Brei; bei grobstengeligen Massen (wie Mais, Lupinen etc.) unterstützt man die Aufschliessung dadurch, dass man die Schale in ein mässig erwärmtes Sandbad setzt und unter öfterem Umrühren mit dem Pistill so lange erhitzt, bis die gröberen Stücke zergangen sind. Alsdann lässt man unter Bedecken der Schale erkalten, wägt und verwendet von dem tüchtig durchgerührten gleichmässigen Brei 30-50 g zur weiteren vollständigen Verbrennung. werden direkt in die für die Kjeldahl-Bestimmungen verwendeten Kolben auf einer grösseren Waage, die noch 1 cg anzeigt, -- diese Genauigkeit ist für die angewendete grössere Menge ausreichend - abgewogen, mit noch weiteren 10 ccm Schwefelsäure, sowie 1 Tropfen Quecksilber versetzt, anfänglich mit ganz kleiner Flamme erhitzt und diese erst gesteigert, wenn das überschüssige Wasser verdampft Im übrigen wird wie sonst verfahren.

Auf diese Weise erhält man stets gleichmässige und übereinstimmende Resultate für den N-Gehalt dieser Futtermittel.

Ist in dem Sauerfutter eine beträchtlichere Menge Salpetersäure vorhanden oder zu vermuten, so nimmt man auf 300 ccm konzentrierte Schwefelsäure ursprünglich etwa 100 ccm Phenol-Schwefelsäure (vergl. S. 135 a).

- b) Oder man befeuchtet nach O. Kellner (l. c.) die zerschnittene Sauerfuttermasse mit verdünnter Salzsäure, trocknet hiermit bei 50—60°, zermahlt die vorgetrocknete Masse und bestimmt den Stickstoff in der lufttrocknen Substanz. Auf diese Weise wird nach Kellners Versuchen das freie Ammoniak bezw. kohlensaure Ammon vor Verflüchtigung geschützt. Zwar fällt durch die Bindung von Salzsäure die Bestimmung der Trokensubstanz etwas zu hoch aus, indes wird dieses Plus durch die Verflüchtigung von aromatischen Produkten und flüchtigen Säuren mehr als aufgewogen. Nach F. W. A. Woll¹) soll indes die Besprengung mit Salzsäure beim Trocknen des Sauerfutters nicht oder nur unwesentlich mehr an Stickstoff ergeben haben.
- c) Ferner kann man 100—200 g fein zerschnittenes Sauerfutter in einen weithalsigen Kolben füllen, diesen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschliessen, durch dessen eine Öffnung ein Glasrohr bis auf den Boden des Kolbens führt und durch dessen andere Öffnung ein Glasrohr bis unter den Pfropfen mündet; ersteres Rohr dient als Zuleitungs-, letzteres als Ableitungsrohr. Man setzt den Kolben in ein Wasserbad, erwärmt dieses bis zum Kochen und leitet trockene, ammoniakfreie Luft durch, indem man die aus dem Kolben austretende Luft durch verdünnte Schwefelsäure streichen lässt. Letztere versetzt man nach hinreichendem Durchleiten von trockener, ammoniakfreier Luft mit überschüssiger, gebrannter

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 36, S. 161.

Magnesia, destilliert mit vorgelegtem Kühler, indem man die Dämpfe in titrierter Schwefelsäure auffängt und diese wie üblich zurücktitriert. Auf diese Weise erfährt man den flüchtigen Ammoniak-Stickstoff, den man zu dem in der lufttrockenen, gepulverten Substanz gefundenen Stickstoff hinzuaddiert, um die gesamte Menge Stickstoff zu erhalten. Hierbei muss man selbstverständlich den in der lufttrocken gemachten Substanz gefundenen Stickstoff erst auf die frische natürliche Substanz mmrechnen und zu diesem den für die frische Substanz gefundenen Ammoniak-Stickstoff hinzuaddieren.

2. Bestimmung der freien Säuren.

100 g oder 200 g des thunlichst fein zerschnittenen, gut gemischten Sauerfutters werden in einen weithalsigen 1 oder 2 Liter-Kolben gebracht, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und unter öfterem tüchtigem Umschütteln mehrere Stunden stehen gelassen. Darauf filtriert man 100 oder 200 ccm ab und titriert mit Alkalilauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. Die gefundene Menge Säure rechnet man je nach dem Vorwalten der einen oder anderen auf Essigsäure oder Milchsäure um.

Um über die Natur der Säuren Aufschluss zu erhalten, werden 200 ccm des Filtrats mit vorgelegtem Kühler — am besten unter Einströmenlassen von Wasserdampf — bis auf etwa 100 ccm abdestilliert, das Destillat in derselben Weise mit Alkalilauge titriert und diese Säure als freie Essigsäure berechnet.

Die rückständigen 100 ccm werden mit 150 ccm Wasser verdünnt, mit etwas Schwefelsäure wie vorhin destilliert, das Destillat wieder titriert, um so die Menge der gebundenen flüchtigen Säure (Essigsäure) zu finden.

1 ccm Normalalkali = 0.06 g Essigsäure = 0.09 g Milchsäure.

3. Bestimmung des Fettes.

Der Ätherauszug der getrockneten Sauerfuttermasse schliesst stets mehr oder weniger freie organische Säuren bezw. aromatische Produkte ein. Um diese annähernd aus dem Fett zu entfernen, wird der Ätherauszug wiederholt mit kochend heissem Wasser durchschüttelt, filtriert und das rückständige, an der Luft abgetrocknete Fett wieder in Alkohol oder Äther gelöst, letztere verdunstet und der Rückstand, nach hinreichendem Trocknen bei 90—100°, gewogen.

III. Schlempe, Pülpe, Melasse, Treber, Trester etc.

Für die Probenahme ist zu berücksichtigen, dass der Inhalt der Bottiche bezw. Gefässe, worin sich diese dickflüssigen Massen befinden, tüchtig durchgerührt und die Probe wegen der leichten Zersetzung derselben, besonders im Sommer, alsbald nach der Entnahme versandt und untersucht wird.

1. Bestimmung des Wassers.

Nur die Treber und Trester lassen sich durch flaches Ausbreiten in grossen Schalen bei ca. $50-60^{\circ}$ vortrocknen und dann wie bei No. I Grünfutter weiter behandeln. Man wendet für den Zweck 1,0-1,5 kg frische Treber an. Bei den verschiedenen Schlempesorten ist ein Vortrocknen bei ca. 50° meistens nicht möglich, weil dieselben nach dem Trocknen so fest an den Wandungen der Porzellanschalen haften, dass die eingetrocknete Masse kaum mit mechanischen Hilfsmitteln von den Wandungen loszutrennen ist.

Man verfährt daher bei diesen Futtermitteln zur Wassrbestimmung zweckmässig in der Weise, dass man etwa 50—100 g der gut durchgeschüttelten bezw. gut durchgemischten Masse in einer flachen, wenn nötig mit gegühtem Sand beschickten und mit einem Uhrglase bezw. einer Glasplatte zu bedeckenen Porzellanschale abwägt, den Inhalt erst auf dem Wasserbade eindunstet, dann in Trockenschrank bei 105—110 so lange trocknet, bis annähernde Gewichtskonsanz eingetreten ist.

Bei stark zuckerhaltigen Flüssigkeiten oder sirupartigen Massen wägt Pan nur 5—10 g in einer mit Sand beschickten Schale ab, verdünnt zur besserch Mischung mit etwas Wasser, trocknet zuerst auf dem Wasserbade und darauf im Trockenschrank.

Für ganz genaue Bestimmungen des Wassergehaltes empfiehlt sich ein Austrocknen im Vakuum bei 100°.

Hat man die Treber etc. wie unter No. I Grünfutter vorgetrocknet und gemahlen, so verfährt man zur weiteren Untersuchung der lufttrockenen Substanz, wie unter AS. 196 und ff. angegeben ist.

Lassen sich diese Art Futtermittel indes hinreichend, wie Schlempe, ohne vorgetrocknet zu werden, mischen, so dass man in 10—50 g eine genügende Durchschnittsprobe voraussetzen kann, so verwendet man einfacher und rascher zu den weiteren Bestimmungen die frische, natürliche Masse, nämlich:

2. Zur Bestimmung des Stickstoffs.

10—20 g bezw. so viel Substanz, als 1—2 g Trockensubstanz entsprechen; dieselben werden direkt mit Schwefelsäure etc. versetzt und nach Kjeldahl verbrannt; oder man kann sie auch erst in Hofmeister'schen Glasschälchen unter Zusatz von etwas Gips auf dem Wasserbade eindunsten, dann samt Schälchen zerdrücken, in einen Kolben bringen und weiter nach Kjeldahl verbrennen. Versetzt man die ursprüngliche Substanz direkt mit Schwefelsäure, so muss man, um ein Verspritzen zu vermeiden, erst mit kleiner Flamme erwärmen, bis das Wasser verdunstet ist.

Die Trennung der einzelnen Stickstoffverbindungen erfolgt wie unter A (S. 196 u. ff.).

8. Bestimmung des Fettes.

30—70 g der frischen Substanz, etwa 5—10 g Trockensubstanz entsprechend, werden in Hofmeister'schen Glasschälchen mit geglühtem Sand und etwas Gips wie bei Milch auf dem Wasserbade eingedampft, dann mehrere Stunden im Trockenschranke bei 95—100 getrocknet, aufs sorgfältigste verrieben und wie üblich mit wasserfreiem Äther ausgezogen.

Für zuckerreiche Abfälle, wie Melasse, oder Futtermittel, die durch Vermischen mit Melasse hergestellt sind, ist es notwendig, die Masse (10—20 g) vorher durch Behandeln mit kaltem Wasser auf dem Filter von Zucker zu befreien, den Rückstand zu trocknen und diesen erst mit Äther auszuziehen.

4. Freie Säuren.

Dieselben werden wie bei Sauerfutter etc. (S. 239) bestimmt.

Neuerdings wird der Maische zur Erzielung einer reineren, kräftigeren Gärung Schwefelsäure zugesetzt, nämlich auf 50 kg Schrot 90—120 ccm Schwefelsäure von 66° Bé. Solcherweise gewonnene Schlempe kann daher, wenn die Säure

nicht mit Schlämmkreide, wie anzuraten, abgestumpft ist, freie Schwefelsäure enthalten; es berechnen sich für 50 kg Schrot 120—180 g freie Schwefelsäure (SO_g). 1)

Zum Nachweis der freien Schwefelsäure, welche dadurch nachteilig wirkt, dass sie dem Blut Alkali entzieht, kann man die bei "Essig" angeführten Methoden kaum verwenden. Man wird daher in solchen Fällen am zweckmässigsten eine vollständige Aschenanalyse (Bestimmung sämtlicher Basen und Mineralsäuren) ausführen, um nach Umrechnung auf Salze zu ersehen, ob freie Mineralsäure übrig bleibt. Hierbei kann man die Schwefelsäure direkt in einer abgewogenen Menge Schlempe durch Filtrieren und hinreichendes Auswaschen im Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum fällen, während man zur Bestimmung der Phosphorsäure mit kohlensaurem Natrium oder auch etwas Kalihydrat und Salpeter (vergl. Aschenanalyse S. 187 und 188) eindampft, verascht und diese in der Asche bestimmt.

5. Zucker, Dextrin.

Falls eine Bestimmung dieser erforderlich ist, verfährt man (event. nach Konzentration) mit einer entsprechenden Gewichtsmenge nach S. 210—220.

Zur Bestimmung des Zuckers in Melassefuttermittel verfährt K. Müller²) wie folgt:

25 g Melassefuttermittel werden in einem Erlenmeyer-Kolben von ca. 300 ccm eingewogen, mit 250 ccm Wasser etwa $^{1}/_{4}$ Stunde unter öfterem Umschwenken ausgezogen, darauf filtriert. Von dem Filtrat werden 100 ccm in einem Kölbchen mit einer Messerspitze voll Tannin (0,015-0,020) versetzt; nach Durchschütteln hiermit werden 10 ccm des üblichen Bleiessigs, ferner 10 ccm einer $5\,^{0}/_{0}$ igen Alaunlösung, endlich ein Messerspitzchen voll Thonerdehydrat zugemischt, filtriert und polarisiert.

Angenommen: Die Polarisation von Ventzke-Soleil betrage 10,3 Grad, so hat man unter Berücksichtigung der Verdünnung mit 20 ccm im ganzen 10,3+2,06=12,26 Grad Drehung

 $12,26 \times 0,26048 = 3,22$ g Zucker in 100 ccm.

also in 25 g Torfmelasse $\frac{256,3\times3,22}{100}$ = 8,25 g Zucker, oder 33% Zucker.

Nimmt man in der Melasse $48\,^{\circ}/_{0}$ Zucker im Durchschnitt an, so besteht die Torfmelasse aus $69\,^{\circ}/_{0}$ Melasse und $31\,^{\circ}/_{0}$ Torf.

6. Rohfaser.

15—40 g Schlempe bezw. Treber, 2—3 g Trockensubstanz entsprechend, werden unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Schlempe direkt nach S. 226 unter 1 behandelt.

7. Asche.

25—50 g werden in einer Platinschale erst auf dem Wasserbade eingetrocknet und dann wie üblich verbrannt.

Die Stärkeschlempen sind meistens sehr arm an Mineralstoffen (besonders an Kali- und Phosphorsäure).

Landwirtschaftliche Stoffe, 2. Auflage.

¹) Zum Nachweis freier Schwefelsäure kann man unter Umständen eindampfen und mit Alkohol fällen wie bei Wein (vergl. Chem. Centralbl. 1891, Bd. I, S. 1018).

³ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 47, S. 249. Das Verfahren ist, wie K. Müller selbst hervorhebt, nicht wissenschaftlich genau, genügt aber den praktischen Bedürfnissen.

8. Alkohol.

Sollte die Bestimmung des Alkohols, welcher gewöhnlich nur in Spuren in der Schlempe vorhanden ist, gewünscht werden, so werden nach M. Märcker 3 1 Schlempe in eine geräumige Retorte gebracht, welche in einem Wasserbade erhitzt wird und durch deren Tubus man mittelst eines bis auf den Boden der Retorte reichenden Glasrohres Wasserdampf einleitet, und so 300 ccm bei vorgelegtem Kühler abdestilliert; man ermittelt das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit und berechnet den Alkoholgehalt nach der Alkohol-Tabelle; jedem Alkoholometergrad im Destillat entspricht $^{1}/_{10}$ Volumen- $^{0}/_{0}$ Alkohol in der Schlempe.

Zum qualitativen Nachweis des Alkohols versetzt man das Destillat mit einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkalium (1 Teil Jodkalium auf 5—6 Teile Wasser), fügt darauf verdünnte Kalilauge zu, bis die braune Jodfarbe fast verschwunden ist, stellt kurze Zeit in heisses Wasser und lässt ruhig erkalten; bei Anwesenheit von Alkohol bildet sich ein gelber, krystallinischer Absatz von Jodoform, bei geringer Menge ein deutlicher Geruch nach Jodoform.

9. Glycerin.

Nach H. v. Törring¹) enthalten die Branntweinschlempen im natürlichen Zustande $0.155-0.300^{\circ}/_{0}$ Glycerin oder $2.5-3.9^{\circ}/_{0}$ der Trockensubstanz.

Zur quantitativen Bestimmung werden 30 ccm Schlempefiltrat in einer Schale auf dem Wasserbade bis auf ca. 5 ccm eingedampft, 15 g gebrannter Gips hinzugefügt, die zu erhärten beginnende Masse gut verrieben und das erhaltene Pulver im Heberextraktionsapparat etwa 6 Stunden lang mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird unter Zusatz von 10—20 ccm Wasser bis zur völligen Verjagung des Alkohols erwärmt und darauf die wässerige, Glycerin enthaltende Lösung der Destillation unterworfen. Zu dem Zweck wird die Lösung in eine ca. 100 ccm fassende Retorte umgefüllt, welche sich in einem mit Thermometer versehenen Luftbade von Eisenblech befindet; die Retorte steht luftdicht mit einem Liebig'schen Kühler und das umgebogene Endstück des inneren Kühlrohres desgl. durch einen mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossenen, starkwandigen Kolben in Verbindung; durch die eine Öffnung des Pfropfens geht das umgebogene Endstück des Kühlrohres bis in die Mitte des Kolbens; durch die andere Öffnung führt ein Glasrohr zu einer Wasserluftpumpe; in die letztere Verbindung ist ein Quecksilbermanometer eingeschaltet. Die Wasserluftpumpe muss die Luftverdünnung bis auf die Tension des Wasserdampfes herstellen können.

Zuerst wird das Luftbad auf 150—170° erwärmt, bis alles Wasser in die Vorlage überdestilliert ist, dann verbindet man mit der Wasserstrahlpumpe, evakuiert und destilliert unter Steigerung der Temperatur auf 190—210°; um die letzten Spuren Glycerin aus dem Destillationsrohr zu entfernen, lässt man 3—4 ccm Wasser in die erkaltete Retorte tröpfeln und destilliert ohne Anwendung des Vakuums bei 150—170° im Luftbade weiter.

In dem 10—15 ccm betragenden Destillat, welches nicht mehr als 0,2 g Glycerin in 0,5—1 0 / $_{0}$ iger Stärke enthalten darf — bei geringerem oder höherem Gehalt konzentriert oder verdünnt man entsprechend —, bestimmt man nach v. Törring das Glycerin dadurch, dass man das Destillat mit 5 ccm Benzoylchlorid und 35 ccm einer $10\,^{0}$ / $_{0}$ igen Natronlauge unter wiederholter Abkühlung längere Zeit kräftig durchschüttelt, bis das Glycerinbenzoat fest geworden ist. Die hart gewordene Masse wird schliesslich nach dem Zerreiben in der alkalischen Flüssigkeit auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, 2—3 Stunden bei $100\,^{0}$ getrocknet und gewogen; 0,385 g Glycerinbenzoat entsprechen 0,1 g Glycerin.

IV. Wurzelgewächse, Kartoffeln und Rüben.

1. Probenahme.

Um eine gute Durchschnittsprobe von grösseren Haufen zu erhalten, wählt man gute Mittelexemplare der grössten, mittleren und kleineren Knollen oder Rüben der Menge nach in dem Verhältnis aus, in welchem die verschiedenen Grössen vorhanden

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 36, S. 29.

sind, und zwar von kleineren Wurzelgewächsen 20—30, von grösseren 9—12 Exemplare; diese werden von den Köpfen, den anhängenden Wurzelfasern und anhaftender Erde durch Abspülen sorgfältig gereinigt, mit einem Tuch von anhaftendem Wasser befreit und einige Stunden an der Luft liegen gelassen.

Darauf werden die sämtlichen Exemplare gewogen, um das Durchschnittsgewicht zu erhalten; wenn die grösseren, mittleren und kleineren Exemplare getrennt untersucht werden sollen, werden auch deren Gewichte getrennt ermittelt.

2. Bestimmung des Wassers.

Die sorgfältigst gereinigten Knollen oder Rüben werden in thunlichst dünne Scheiben geschnitten, die Scheiben an vorher gewogenen Messingdrähten mit Bügel (oder auch an Fäden) aufgereiht, gewogen, in einen Trockenschrank gebracht und bei 50—60° so lange getrocknet, bis die Schnitte hinreichend spröde sind behufs Zerkleinerung mit der Schrotmühle.

Im ganzen verwendet man 700-1500 g.

Um eine thunlichst grosse Anzahl Exemplare verwenden zu können, teilt man die Knollen und kleineren Rüben in 2 Hälften und zerschneidet je die eine Hälfte zu dünnen Scheiben.

Aber auch das würde für grosse Rübenkörper bei Anwendung von mehreren Exemplaren zu viel zum Trocknen geben. Diese teilt man daher kreuzweise in 4 Teile und nimmt von jedem Viertel eine oder mehrere entsprechende Schnitte. Nach dem Trocknen derselben lässt man einige Stunden an der Luft liegen, wägt und zerkleinert auf einer geeigneten Schrotmühle.

Von der vorgetrockneten, gepulverten Substanz werden 5—10 g bis zur Konstanz des Gewichtes bei 105—110° weiter getrocknet; die Berechnung des ursprünglichen Wassergehaltes erfolgt wie bei No. I (Grünfutter) S. 235 u. f.

In anderen Fällen kann man auch den Gehalt an Wasser bezw. an Trockensubstanz in der Weise bestimmen, dass man von dem feinen, mit einer Kartoffel- oder Rübenreibe hergestellten, gut durchgemischten Brei 100—200 g in flachen Porzellanschalen erst auf dem Wasserbade eindunstet, dann anhaltend bis zur annähernden Konstanz des Gewichtes bei 105—110° im Trockenschranke weiter trocknet. Sicherer ist die völlige Austrocknung im Vakuum bei 100°.

8. Die Bestimmeng der übrigen Bestandteile

erfolgt in der lufttrockenen Substanz nach den unter AS. 195—232 angegebenen Methoden.

Für die Darstellung des wässerigen Auszuges nimmt man entweder eine entsprechende Menge der lufttrockenen Substanz oder auch des feinen gut durchgemischten Breies und behandelt diese wiederholt mit ausgekochtem, kaltem Wasser.

Will man bloss Trauben- und Rohrzucker bestimmen, so zieht man 2 bis 3 g der lufttrockenen Substanz wiederholt mit $80-85\,^{0}/_{0}$ igem Weingeist aus, bringt die Auszüge auf ein bestimmtes Volumen und entnimmt hiervon aliquote Teile zur Bestimmung der Zuckerarten nach S. 210-220.

Die Bestimmung des Zuckers in "Zuckerrüben" ist weiter unten besprochen.

Soll auch eine Bestimmung der Stärke — Mohrrüben enthalten z. B. Stärke — vorgenommen werden, so verreibt man eine etwa 3—4 g Trockensubstanz entsprechende Menge Rüben- bezw. Knollenbrei mit kaltem Wasser und lässt unter wiederholtem tüchtigem Durchrühren eine Stunde stehen. Hierauf giesst man die Flüssigkeit, ohne den Bodensatz aufzurühren, auf ein Filter von gut filtrierendem Fliesspapier; zuletzt wird das Ungelöste auf das Filter gebracht, mit kaltem Wasser unter Beihilfe einer Wasserluftpumpe vollständig ausgewaschen, das Filter auf eine

Glasscheibe ausgebreitet und der Inhalt sorgfältig in ein 150—200 ccm fassendes Fläschchen gespült, die Wassermenge auf etwa 200 ccm gebracht und die Stärke, wie S. 220 u. f. angegeben ist, bestimmt.

Die Bestimmung der Asche ist in zuckerhaltigen Rüben oder Flüssigkeiten wegen der schweren Verbrennung der eingeschlossenen Kohle durchweg recht schwierig; um eine kohlefreie Asche zu erhalten, muss man die S. 186 unter 2 a angegebenen Hilfsmittel benutzen.

4. Specifisches Gewicht.

Dasselbe wird wie bei Kartoffeln ermittelt (vergl. "Spiritusfabrikation").

Man hat aus dem specifischen Gewicht der Rüben, ähnlich wie bei Kartoffeln, auf deren Gehalt an Trockensubstanz geschlossen, indes besitzen diese Angaben nicht die Genauigkeit wie bei Kartoffeln.

Für die Untersuchung der Kartoffeln und Zuckerrüben zu technischen Zwecken gelten noch besondere Vorschriften, welche bei Zucker- und Spiritusfabrikation näher beschrieben werden.

V. Ölsamen.

Die Ölsamen lassen sich wegen ihres grossen Öl- oder Fettgehaltes durchweg nicht mit der Schrotmühle zerkleinern; sie müssen im eisernen Mörser thunlichst fein zerquetscht und verrieben werden, was wegen der Geschmeidigkeit der Samen sehr leicht geschehen kann. Die Untersuchung dieser fetthaltigen Masse geschieht wie unter A. (S. 195—232) angegeben ist. Es bleibt nur noch folgendes zu beachten:

1. Für die Fettbestimmung füllt man die zerquetschte Masse (5 g) wie sonst in die Papierhülse, setzt diese für sich allein in ein Porzellanschälchen, trocknet 1—2 Stunden bei 90—100° und spült, falls Fett in das Schälchen ausgedrungen sein sollte, dieses mit Äther in den Heberextraktionsapparat bezw. in das Kölbchen und zieht wie sonst 3—4 Stunden aus. Dann nimmt man die Patrone mit dem entfetteten Rückstand heraus, giebt letzteren thunlichst vollständig in einen eisernen Mörser, zerkleinert sorgfältigst und zieht von neuem 2—3 Stunden aus.

Unter Umständen empfiehlt es sich, die thunlichst zerquetschte und verriebene Masse (5 g) mit geglühtem Sand (etwa 20 g) im Mörser innig zu verreiben, letzteres Gemisch in die Patrone zu bringen und auszuziehen; dabei muss die Schale wiederholt mit Äther ausgespült und letzterer in den Extraktionsapparat gebracht werden.

M. Lehmann¹) hat für den Zweck eine kleine Extraktionsmühle³) hergestellt, welche genügend fein mahlt und so klein ist, dass sie mit dem Mahlgut in den Soxhlet'schen Apparat eingefügt werden kann.

Man hat für die Technik auch besondere sog. "Oleometer" zur Fettbestimmung angefertigt, von denen das von Vohl am weitesten verbreitet ist. Der Extraktionsapparat ist dem Soxhlet'schen Heberextraktionsapparat durchaus ähnlich; als Extraktionsmittel wird Canadol, ein zwischen 37—50° siedendes Destillationsprodukt des Petroleums, verwendet und das ausgezogene Fett nach Verdampfen des Canadols nicht gewogen, sondern es wird, wie bei der Soxhlet'schen Milchfett-Bestimmung, das specifische Gewicht des Canadolauszuges ermittelt und daraus auf den Gehalt an Öl bezw. Fett geschlossen. Vohl hat zu dem Zweck besondere Tabellen für Rüböl, Leinöl, Hanföl, Mohnöl etc. berechnet, aus denen man den dem specifischen Gewicht entsprechenden Fettgehalt ablesen kann.

¹⁾ Chem. Zeitung 1894, S. 412.

²⁾ Zu beziehen von Max Kähler und Martini in Berlin W.

- 2. Ranzigkeit der Fette (freie Fettsäuren); hierüber vergl. unter Futtermittel (S. 206).
- 3. Für die Bestimmung der Rohfaser, der Stärke und der in Wasser löslichen Stoffe sind die zerquetschten und zerriebenen Ölsamen vorher mit heissem Alkohol und Äther auszuziehen und dann erst weiter zu behandeln; dabei nimmt man von der ursprünglichen gut gemischten Substanz je nach dem Fettgehalt der Samen die doppelte Menge oder ¹/₈ mehr, als sonst für diese Bestimmungen genommen zu werden pflegt.
- 4. Bestimmung des Senfölgehaltes in den Cruciferensamen. Zur Bestimmung des Senfölgehaltes in den Cruciferensamen empfiehlt O. Förster¹) folgendes Verfahren:

25 g der gepulverten Substanz werden in einem Glaskolben mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt und nach Verlauf einer halben Stunde Wasserdampf hineingeleitet, welcher mit dem Senföl sich in einem luftdicht anschliessenden, abwärts geneigten Kühler verdichtet, dessen senkrecht herabgebogene Spitze in einen etwa 250 ccm fassenden Kolben mit 50 ccm eines mit Ammoniak gesättigten Alkohols taucht, so dass die Spitze des Kühlers einige Millimeter unter der Flüssigkeitsoberfläche sich befindet. Nachdem soviel Wasser überdestilliert ist, dass die Flüssigkeitsmenge in der Vorlage etwa 200 ccm beträgt, wird die das gebildete Thiosinamin enthaltende Flüssigkeit nach etwa 12stündigem Stehen im verschlossenen Kolben in einem Becherglase zum Sieden erhitzt, eine zur Bindung des Schwefels mehr als ausreichende Menge von in der unten beschriebenen Weise bereitetem Quecksilberoxyd hinzugesetzt und noch einige Minuten unter Umrühren im Kochen erhalten. Vor dem völligen Erkalten wird eine zur Lösung des überschüssigen Quecksilberoxydes und des durch Einwirkung des Ammoniaks gebildeten Oxydimercuriammoniumhydroxydes ausreichende Menge Cyankaliumlösung hinzugesetzt und bis zur völligen Befreiung des Schwefelquecksilbers von anderen Niederschlägen umgerührt. Das Gewicht des auf gewogenem Filter gesammelten, mit heissem Wasser ausgewaschenen, getrockneten und gewogenen Niederschlages von Schwefelquecksilber wird mit 0,4266 multipliziert, um das Gewicht des zur Zersetzung gelangten Senföls zu ermitteln.

Das Quecksilberoxyd wird stets frisch in der Weise bereitet, dass 25 ccm einer $4^{9}/_{0}$ igen Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger Kalilauge versetzt und bis zum Kochen erhitzt werden; es gelangt mit der Fällungsflüssigkeit zur Verwendung.

A. Schlicht³) findet nach der Methode von Förster zu niedrige Resultate, nämlich in Prozenten des Senföles 3,4—7,2°/₀ zu niedrig. Er hat das ursprüngliche Verfahren von V. Dirks,³) das abdestillierte Senföl durch alkalische Permanganatlösung zu oxydieren, dahin abgeändert, dass er das Senföl wie oben in eine Lösung von Permanganat destilliert, die ungefähr 20 mal so viel Kaliumpermanganat, als zur Oxydation der anzunehmenden Senfölmenge erforderlich ist, enthält und ferner ¹/₄ des angewendeten Permanganats an Kaliumhydroxyd. Nach beendeter Destillation wird der Inhalt der Vorlage unter tüchtigem Durchschütteln erwärmt, das überschüssige Permanganat durch Zusatz von reinem Alkohol zerstört, das Ganze auf ein bestimmtes Volumen gefüllt, gemischt, durch ein trocknes Filter filtriert und in einem aliquotem Teil des Filtrats die Schwefelsäure bestimmt. Da jedoch das aus dem zugesetzten Alkohol etwa entstehende Aldehyd Kaliumsulfat

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1888, Bd. 35, S. 209.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, Bd. 30, S. 661.

⁵⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1883, Bd. 28, S. 179.

reduciert haben kann, so setzt man zu dem abgemessenen Teil nach Ansäuern mit Salzsäure etwas Jod zu und fällt erst nach dem Erwärmen mit Chlorbaryum. Aus dem erhaltenen Baryumsulfat berechnet sich durch Multiplikation mit 0,4249 der Gehalt an Senföl.

M. Passon¹) hat vorgeschlagen, das Senföl in 50—75 ccm Eisessig aufzufangen, indem noch gleichzeitig eine 2. Vorlage mit 20 ccm Schwefelsäure hinzugefügt wird, das ganze Destillat in einem Kjeldahl-Kolben einzuengen und nach Kjeldahl zu verbrennen.

1 Teil N=7,0715 Teile Senföl, oder 1 ccm \(^1/_{10}\) Normallauge = 0,0099 g Senföl. In verschiedenen Raps- und Rübsensamen wurden von R. Ulbricht\(^1\)) sowie A. Schuster\(^2\)) und Mecke\(^2\)) nur 0,032—0,154\(^0/_0\) Senföl — letztere höchste Menge für indischen Raps — gefunden, in den zugehörigen Ölkuchen aber — auf fettfreie Substanz berechnet — erheblich mehr, nämlich 0,23—0,79\(^0/_0\) Senföl. Diese Zunahme an Senföl im Rapskuchen gegenüber der Saat wird nach Schuster und Mecke durch Erwärmen der zerkleinerten Saat auf 70\(^0\) vor dem Pressen bewirkt.

R. Ulbricht³) glaubt, dass Rapskuchen mit mehr als 0,5 % Senföl in der Substanz noch nicht beanstandet werden darf, wenn sich der Rapskuchen im übrigen als rein und fehlerfrei erwiesen hat. Indischer Raps enthält 0,4—0,5 % Senföl.

VI. Körner und Mehle der Cerealien und Leguminosen.

Die Körner der Cerealien und Leguminosen lassen sich für die gewöhnliche Analyse durchweg im natürlichen Zustande hinreichend fein mittelst der Schrotmühle zerkleinern und mahlen. Falls ein Vortrocknen erforderlich ist, verfährt man nach S. 233 unter B.

Auch ist die Bestimmung der sonstigen Bestandteile nach den unter A (S. 195 bis 232) angegebenen Methoden auszuführen.

Zur Stärkebestimmung werden 3 g der nach S. 234 feingepulverten Substanz nach S. 221 unter b verwendet; dabei sind die in Wasser löslichen, in Zucker überführbaren Kohlenhydrate (Zucker, Dextrin etc.) ebenfalls zu berücksichtigen und in Abzug zu bringen.

Der Wasserauszug von Getreide- und Mehlarten filtriert oft sehr langsam, jedoch wird man das Filtrieren durch die bekannten Mittel (Wasserstrahlpumpe, Asbest-, Filzfilter nach S. 204 etc.) beschleunigen können. Am besten wird freilich eine Real'sche Presse wirken; 4) auch kann man, wenn es sich hauptsächlich um die Bestimmung von Zucker und Dextrin im Wasserauszug handelt, die Substanz einfach wiederholt mit Wasser schütteln, bis zur Marke auffüllen, einen Teil der Flüssigkeit abmessen, mit Bleiessig unter Zusatz einiger Tropfen von Tannin- und Leimlösung fällen und hierauf filtrieren.

Es erübrigt hier noch einige besondere Methoden zu besprechen, nämlich:

1. Nachweis von Mutterkorn.

Zum chemischen Nachweis von Mutterkorn versetzt man in einem Kölbchen nach Hofmann-Kandel⁵) 10 g des Mehles mit 20 ccm und bei Kleien mit 30 ccm über Natrium destilliertem Äther, setzt 1,2 ccm 5 % iger Schwefelsäure zu, schüttelt gut durch und überlässt das verschlossene Kölbchen 6 Stunden der Ruhe.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, Heft 19.

²⁾ Chem. Zeitung 1892, XVI, S. 1954.

³⁾ Hannoversche land- und forstwirtsch. Zeitung 1893, S. 113.

⁴⁾ W. Pillitz, Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 11, S. 56.

⁵) Vergl. H. Lauck, Landw. Versuchs-Stationen Bd. 43, Seite 303.

Hierauf filtriert man den Kolbeninhalt durch ein kleines, vorher mit Äther angeseuchtetes doppeltes Filter in einen farblosen, bei 40 ccm mit Marke verschenen Cylinder (bezw. Reagenzrohr) und wäscht den Rückstand so lange mit Äther aus, bis das Filtrat 40 ccm beträgt. Das Filtrat wird sodann mit 1,8 ccm einer gesättigten Lösung von doppelkohlensaurem Natrium versetzt und gut durchgeschüttelt. In wenigen Minuten sondert sich ein Teil der Flüssigkeit am Boden des Cylinders ab, der bei Vorhandensein von Mutterkorn je nach der Menge desselben eine schwache hell- bis stark dunkelviolette Färbung hat.

Man kann auf diese Weise noch $0.5 \, ^{0}/_{0}$ Mutterkorn in Mehl oder Kleie (nach Hilger sogar noch $0.005-0.01 \, ^{0}/_{0}$) nachweisen.

Andere Unkrautsamen (wie Kornrade, Sauerampfer, Knöterich-, Leguminosen- und Brassica-Arten) geben diese Reaktion nicht.

2. Die Bestimmung der Backfähigkeit eines Mehles (bezw. der Qualität des Weizens und Roggens).

Die grössere und geringere Backfähigkeit eines Mehles wird vielfach einzig und allein dem Gehalt des Mehles (Weizenmehles) an Kleber zugeschrieben. Es sind deshalb eine Reihe Verfahren in Vorschlag gebracht, welche darauf hinausgehen, aus einem Weizenmehl (bezw. aus einem zu Mehl gemahlenen Weizen) den Kleber durch Auswaschen abzuscheiden und die Menge wie Güte des Klebers zu ermitteln. Auf diesem Princip beruhen das Aleurometer von Boland¹) und das Farinometer von K. W. Kunitz²) in Reudnitz bei Leipzig.

Nach Boland werden 30 g Mehl mit 15 g Wasser zu einem Teig angerührt, dieser einige Zeit (1—3 Stunden) stehen gelassen und entweder in einem Leinentuch oder auf einem Haarsieb durch einen Wasserstrahl unter fortwährendem Kneten ausgewaschen, der erhaltene Kleber frisch gewogen, alsdann (7 g davon) in dem Aleurometer auf Dehnbarkeit bezw. Zähigkeit geprüft. Kunitz verwendet entweder ebenfalls den ausgewaschenen Kleber oder direkt den Teig aus dem ganzen Mehl.

Oser macht einen Teig aus dem Mehl und prüft den Grad der Festigkeit einsach durch Drücken mit dem Finger; je fester der Teig, desto besser das Mehl.

Die internationale Jury für die Wiener Weltausstellung³) gründete ihr Urteil auf Ermittelung der Menge Wasser, welche das Mehl zur Teigbildung gebrauchte; je mehr Wasser erforderlich, desto mehr Kleber enthält das Mehl.

Robbin⁴) behandelt 24 g Mehl mit 186,5 ccm verdünnter Essigsäure bei 93° und prüft das specifische Gewicht der geklärten Lösung; je höher das specifische Gewicht der Lösung, desto mehr Kleber soll vorhanden und desto besser soll das Mehl sein.

Nach R. Heinrich⁵) besteht kein bestimmtes Verhältnis zwischen Backfähigkeit und Klebergehalt. Die Brauchbarkeit der Weizensorten für Backzwecke soll das Produkt der Multiplikation des Klebergehaltes mit der Volumvermehrung bilden.

Halenke und Mösslinger⁶) konnten jedoch auf Grund mehrjähriger Beobachtungen keine regelmässigen Beziehungen zwischen der Backfähigkeit und dem

¹⁾ Vergl. O. Dammer's Lexikon der Verfälschungen 1887, S. 545.

⁷⁾ Vergl. Fr. Nobbe in Landw. Versuchs-Stationen 1885, Bd. 31, S. 184.

³⁾ Wagner's Handbuch d. Technologie Bd. 3, S. 71.

⁴⁾ Dingler's polytechn. Journ. Bd. 147, S. 452.

⁵⁾ Zweiter Bericht der Versuchs-Station Rostock 1894, S. 213.

⁶⁾ Korrespondenzbl. d. freien Vereinigung bayer. Vertreter d. angew. Chemie 1884, No. I.

Klebergehalt feststellen; dagegen glauben sie in folgendem Verfahren ein Mittel zur Qualitätsfeststellung der Mehle gefunden zu haben:

2 g Mehl werden mit 100 ccm Wasser und zwar unter allmählichem Zufügen in einer Porzellanschale fein zerrieben, darauf in einen 250 ccm fassenden Kolben gespült, welcher $1^1/_g$ —2 Stunden in einem Wasserbade bei 60—70° und zuletzt kurze Zeit bei 100° erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, filtriert und im Filtrat wie üblich der Zucker (auf Maltose umgerechnet) bestimmt; sie fanden so Maltose:

			Weizen	Roggen
Gutes Mehl			$10-20^{\circ}/_{0}$	10—15 %.
Schlechtes Mehl .			40—50 "	30—50 "

R. Kayser¹) fand jedoch diese Resultate nicht bestätigt; er erhielt z. B. für gut backfähiges Mehl nach vorstehender Methode mehr Maltose, als für schlecht backfähiges Mehl.

Fr. Günther?) berücksichtigte ausser der Maltose nach dem Verfahren von Halenke und Mösslinger auch noch die ursprünglich vorhandene Menge Maltose (bezw. Zucker) und die freie Milchsäure. Für Bestimmung der letzteren wurden 10 g Mehl mit einer gleichen Menge gereinigten Sandes in einer Reibschale innig gemischt, in eine Papierpatrone gebracht und in einem Soxhlet'schen Fettextraktionsapparat 12 Stunden mit absolutem Alkohol ausgezogen; man bringt die Lösung auf 100 ccm und bestimmt in der einen Hälfte nach Verjagen des Alkohols die Menge Zucker (auf Maltose berechnet) nach Allihn-Soxhlet, in der anderen Hälfte die freie Säure (als Milchsäure berechnet), indem man dieselbe mit Lackmustinktur versetzt, so lange kocht, bis keine Farbenveränderung mehr statthat, und wie üblich titriert. Günther fand auf diese Weise:

	Roggenmehl normal				gen, au en (nich fähig)		Weizenmehl normal		
	Min. %	Max.	Mittel %	Min. %	Max.	Mittel	Min. %	Max.	Mittel %
Milchsäure	0,023 0,176 32,6	0,045 0,318 47,7	0,036 0,210 —		0,112 1,09 51,3		0,004 0,035 11,9	0,023 0,106 34,0	0,011 0,053

Hiernach zeigt das nicht backfähige Mehl aus ausgewachsenem Roggen allerdings mehr Milchsäure, 3) auch mehr Maltose, sowohl ursprünglich verhandene, als auch durch Säuerung bezw. Diastase gebildete; indes sind die Unterschiede so gering, dass sich hierauf kein Unterscheidungsverfahren zwischen backfähigem und nicht backfähigem Mehle gründen lässt.

Mitteil. aus dem pharmaz. Institut in Erlangen von A. Hilger, 1889, Heft 2, S. 13.
Balland (Recherches sur les blés, les farines et le pain, Paris & Limoges 1894, p. 150) finden in altem Mehl ebenfalls mehr Säure, weniger Fett und Kleber, welcher dabei zum Teil in Wasser löslich wird, z. B.:

Mehl, 1	Monat alt	. 0,025 ⁰ / ₀	1,02 %	Kleber $3.5^{\circ}/_{\circ}$.
Ausserdem bilden sic	Jahre alt h in altem Mehl		0,20 "	2,5 ,

¹⁾ Korrespondenzbl. d. freien Vereinigung bayer. Vertreter d. angew. Chemie 1885, No. II.

- M. Märcker hat daher an Stelle aller dieser Verfahren den "zunftgerechten" Backversuch nach allen Regeln der Praxis in einem wirklichen Backofen gesetzt, während U. Kreusler¹) einen der Praxis nachgeahmten Backversuch im kleinen ausführt.
 - 25 ° g des zu prüfenden Mehles,
 - 12,5 , Wasser,
 - 0,6 , gute Presshefe und
- 0,3 "Kochsalz werden in einem passenden Schälchen sorgsam und unter Vermeidung eines jeglichen Verlustes gemischt, indem man erst Hefe und Kochsalz im Wasser verrührt und dann das Mehl allmählich hinzufügt. Man bedient sich anfangs eines Spatels, später, zum besseren Durchkneten, der Hände; um Verluste durch Anhaften zu vermeiden, wird etwas Mehl aufgehoben, mit welchem man die anhaftenden Teilchen losreibt.

Der fertiggestellte Teig wird in eine aus starkem Messingblech hergestellte Backkapsel gefüllt, welche aus einem annähernd 60 mm weiten und eben so hohen Cylinder mit beiderseits ebengeschliffenem Rande besteht; als Deckel und Boden dient je eine etwas grösser bemessene ebengeschliffene Scheibe. Nachdem der Teig mittelst eines kleinen Mörserpistills mässig fest eingedrückt ist, wird derselbe bei offener Kapsel 2 Stunden in einem Trockenschrank bei 30° dem Aufgehen überlassen, darauf die betreffende Kapsel rasch mit dem zugehörigen Deckel und Drahtverschluss versehen und 20 Minuten lang in einem inzwischen bereits auf 250° erwärmten Ölbade²) ausgebacken. Man nimmt die Backkapseln rasch heraus, lässt sie erkalten, schiebt das Gebäck heraus und ermittelt das Volumen wie folgt:

Ein cylinderförmiges Glasschälchen mit ebengeschliffenem Rande und so gross, dass beim Einbringen des grössten Probegebäcks allerseits noch 8—10 mm Spielraum verbleibt, wird unter behutsamem Einrütteln mit Glasperlen bis zum Überlaufen angefüllt, der Überfluss mit einem glatten Stäbchen abgestrichen und der Inhalt in einen graduierten Cylinder gebracht, indem man vorsichtig rüttelt und aufstösst.

Nachdem so mehrmals der Inhalt des Glasschälchens ermittelt ist, giesst man aus dem Cylinder so viel Glasperlen in das Glasschälchen, dass dessen Boden etwa 1 cm hoch damit bedeckt ist; darauf drückt man das Brötchen sanft ein, füllt den frei bleibenden Raum unter leichtem Rütteln wie vorhin ganz mit Glasperlen aus, giebt die abgestrichenen, überschüssigen Glasperlen wieder in den Cylinder zurück und erfährt das Volumen des Gebäckes aus der Differenz des Glasperlenvolumens im Cylinder vor und nach dem Versuch.

Als Mangel an diesem Verfahren wird bezeichnet, dass dabei nicht das bei verschiedenen Mehlsorten höchst verschiedene Vermögen der zur Teigbildung erforderlichen Wasseraufnahme, worin seitens der Müller und Bäcker das Hauptmerkmal der Backfähigkeit gesucht wird, Berücksichtigung findet.

3. Nachweis des Ölens des Weizens.

Das Ölen des Weizens geschieht zu dem Zweck, um das Hektolitergewicht eines Weizens geringer Beschaffenheit zu erhöhen; denn durch Ölen ⁸) fügen sich die

¹⁾ Nach "Die Mühle" 1887, No. 35 in Centralbl. f. Agrikultur-Chemie 1887, S. 733.

²) Das Ölbad wird von Mechaniker Wolz in Bonn, die anderen Teile des Apparates von C. Gerhardt daselbst geliefert.

³⁾ Auf 1000 kg Weizen verwendet man 1/2-1 kg Öl; man taucht in letzteres Schaufeln und wirft mit den geölten Schaufeln den Weizen um.

Weizenkörner dichter aneinander, es gehen mehr Körner in das Hektoliter, und wenn dieses 78 kg statt 75 wiegt, wird es verhältnismässig viel höher bezahlt.

Der Nachweis des Ölens ist kaum, wenigstens nicht immer, mit Sicherheit zu erbringen. Wir behandelten 1) 2 Stunden je 1 kg ungeölten und geölten Weizens in der Kälte mit 700 ccm Äther, gossen ab und spülten den Weizen mit weiteren 500 ccm Äther ab. Der Äther wurde filtriert, verdunstet und der Fettrückstand gewogen; nicht geölter Weizen gab auf diese Weise 0,90—1,02% Fett an den Äther ab, geölter dagegen 0,99—1,17%, also nur ganz unwesentlich mehr, was bei den geringen angewendeten Mengen Öl zu erwarten ist.

Nach Himly soll man den fraglichen Weizen in einem Glase mit etwas Bronzepulver schütteln, die Körner dann auf trockenes Papier bringen und damit etwas abreiben. Ist der Weizen geölt, so überzieht er sich mit der Bronze und vergoldet sich gleichsam; ungeölter Weizen dagegen reibt sich leicht ab, es bleibt nur in der Kerbe und an den Grannen, dem sogenannten Bart, etwas hängen.

Ähnlich wie Bronzepulver verhält sich Curcumapulver; die Unterschiede treten

hier sogar etwas deutlicher auf.

Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man ein absolut fettfreies Becherglas mit Wasser füllt und etwas Kampferstaub auf die Wasserfläche streut. Die Kampferteilchen geraten in eine lebhafte Bewegung; diese hört aber auf, wenn man geölten Weizen in das Becherglas giebt, sie bleibt dagegen, wenn der Weizen nicht geölt ist.

Die Prüfungen mit Bronze- und Curcumapulver sind im allgemeinen noch zuverlässiger als letztere, indes auch nicht so zuverlässig, dass sich hiernach mit Sicherheit geölter und nicht geölter Weizen unterscheiden liesse. Wenigstens soll man stets nicht geölten und selbst geölten Weizen zum Vergleich heranziehen, um nicht irre zu gehen.

4. Die zolltechnische Prüfung des Mehles.

Für eingeführtes Getreide braucht kein Zoll entrichtet zu werden, wenn dafür Mehl wieder ausgeführt wird, und wird angenommen, dass aus 100 kg Roggen 65 kg, aus 100 kg Weizen 75 kg ausfuhrfähiges Mehl gewonnen werden können. Um zu sehen, ob nicht etwa Mehl von einer grösseren Ausbeute oder nur grobes Mehl mit höherer Ausbeute nach Entfernung der feinen Mehlanteile (No. 0) für die Ausfuhr genommen wird, dient die Beurteilung des Mehles nach der Farbe, für welche festgelegte Muster oder Typen zum Vergleich dienen. Zur Erkennung der Farbenunterschiede macht man flache Rechtecke aus dem Mehl. indem man auf ein Häufchen Mehl ein Blatt starken Papiers legt, mit einem Lineal oder breiten Messer flachdrückt und dann das Mehl mit einem Messer an den Kanten beschneidet, oder indem man mittelst eines Formstechers²) ein Rechteck aus dem Mehl heraussticht. Die Farbenunterschiede treten noch deutlicher hervor, wenn man das Brett mit den Mehlrechtecken, vorsichtig schräg haltend, einige Minuten unter Wasser taucht, bis keine Luftblasen mehr aufsteigen. Das Verfahren heisst "Pekarisieren" (nach dem Erfinder Pekar).

Ferner dient zur Beurteilung der Mehltypen der Aschengehalt; je geringer ein Mehl ist, je mehr Kleie dasselbe enthält, desto höher ist der Aschengehalt; es sind daher auch für letzteren Grenzwerte festgestellt, nämlich:

		in der lufttrock- nen Substanz	in der Trocken- substanz
für	Weizen-Exportmehl	2,220/0	2,50 0/0
77	Roggen- "	1,73	1,92 "
**	Kleie aller Art	3,70 ,	4,10 ,
^ i		, "	, ,

für die Einfuhr.

¹⁾ Vergl. H. Weigmann, Chem. Zeitung 1888, S. 1358.

²⁾ Der Formstecher wird zum Preise von 1,50 Mk. von dem Modellschlosser Kulitz-Berlin N., Invalidenstr. 42, angefertigt.

Da der Weizen eine dickere, holzigere Schale hat, als der Roggen, so enthält grobes Weizenmehl mehr Asche, als grobes Roggenmehl.

Falls durch Vermischen von gutem und geringem Roggenmehl und grobes Mahlen mehr als $70\,^{\circ}/_{0}$ Ausbeute erzielt worden sein sollten, ohne dass gegen die Typen verstossen worden ist, so kann man dieses durch Ermittelung des Kleiegehaltes feststellen, indem beim Sieben durch Müllergaze No. 7 bei solchen Mehlen bis $20\,^{\circ}/_{0}$ Kleie und Gries auf dem Siebe bleiben, während von der Type kaum $5\,^{\circ}/_{0}$ Rückstand bleiben.

5. Bestimmung des Volumengewichtes.

Zur Bestimmung des Volumengewichtes des Getreides kann irgend eine zuverlässige Getreidewaage¹) henutzt werden. (Vergl.-Untersuchungen von Sämereien.)

6. Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Lupinen, bezw. des giftigen Stoffes darin.

Die Lupinenkörner können von 0,1 bis zu $1,0\,^{0}/_{0}$ Alkaloide enthalten, denen man die Giftigkeit derselben bezw. des Lupinenheus zugeschrieben hat. Man ist daher schon seit lange bestrebt, diese näher zu charakterisieren und quantitativ zu bestimmen.

Mit Übergehung der älteren Methoden (von Eichhorn, Beyer, Siewert) möge hier das Verfahren von G. Liebscher, ²) M. Hagen, ³) G. Baumert ⁴) kurz angedeutet und bezüglich eingehenderer Untersuchung und der einschlägigen Litteratur auf die angeführten Quellen verwiesen werden.

Hiernach wird eine nicht zu geringe Menge gemahlener Lupinenkörner (mehrere 100 bis etwa 1000 g) mit salzsäurehaltigem Alkohol wiederholt ausgezogen, der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Kalihydrat alkalisch gemacht und mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Da letzterer Auszug noch immer Farbstoffe und Fette enthält, so wird derselbe mit salzsäurehaltigem Wasser durchgeschüttelt, welches die Alkaloide wieder aufnimmt; der Petroleumäther wird abgehoben, die wässerige salzsaure Lösung der Alkaloide abermals mit Soda und Kaliumhydroxyd zerlegt und mit Äthyläther völlig ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben die noch immer etwas verunreinigten Alkaloide als braune, ölige Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten unter Umständen krystallinisch erstarrt.

Zur weiteren Trennung der Alkaloide wird der Rückstand — wegen der grossen Empfindlichkeit der Lupinenalkaloide gegen Sauerstoff im Wasserstoffstrom — wiederholt destilliert und auf diese Weise das "Lupinin" (C₂₁H₄₀N₂O₂), welches den niedrigsten Siedepunkt besitzt, der Hauptmenge nach von den anderen Basen geschieden. Der krystallinische Rückstand wird dagegen durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt und weiter nach Neutralisieren der Mutterlauge mit Salzsäure und durch Fällen mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Platinchlorid vou den flüssigen Basen befreit.

E. Täuber⁵) vereinfacht dieses Verfahren dahin, dass er etwa 25 g feingepulverte Lupinen nicht mit salzsäurehaltigem, sondern mit gewöhnlichem 80 bis

¹⁾ Für Preussen wird der Getreideprober von Sommer und Runge in Berlin SW., Wilhelmstr. 122, empfohlen.

³⁾ Jul. Kühn, Berichte aus d. landw. Institut d. Universität Halle 1880, Heft 2, S. 53.

⁸⁾ Ebendort 1886, Heft 6, S. 46.

⁴⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1882, Bd. 27, S. 15, und 1884, Bd. 30, S. 295.

b) Ebendort 1883, Bd. 29, S. 452.

90 grädigem Alkohol $\binom{1}{2}$ l) unter Anwendung eines Rückflusskühlers $\binom{1}{2}$ Stunde kocht, den Alkohol abgiesst, die Ausziehung 3 mal wiederholt und schliesslich die Substanz noch auf dem Filter mit heissem Alkohol auswäscht. Die alkoholischen Auszüge werden mit 25—30 Tropfen Salzsäure versetzt und durch Destillation zuletzt unter Zusatz von Wasser vollständig von Alkohol befreit, der Rückstand in einen Scheidetrichter gegeben und durch 5 maliges Ausschütteln mit Petroleumäther gereinigt. Den so gereinigten Auszug konzentriert man bei ca. 50° bis fast zur Trockne, versetzt ihn mit Ammoniak und etwas Kalihydrat und schüttelt ihn 5 mal mit 50 ccm eines bei 40° siedenden Petroleumäthers aus. Die Äther-Auszüge werden in ein gewogenes Kölbchen filtriert, der Äther abdestilliert, der Rückstand 8 Stunden lang bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme giebt die Gesamtmenge der Alkaloide.

Der gewogene Rückstand wird möglichst genau mit einer mit der 10 fachen Menge Alkohol verdünnten Salzsäure und so lange tropfenweise mit Platinchloridlösung versetzt, als noch eine Fällung beobachtet werden kann, aber nicht mehr, weil der Niederschlag in überschüssiger Platinlösung wie auch in freier Säure löslich ist. Entsteht im Filtrat durch Platinchlorid noch ein Niederschlag, so wird derselbe ebenfalls auf das gewogene Filter gebracht. Von dem gewogenen Platinniederschlag werden $27,4^{\,0}/_{0}$ als auf flüssiges Alkaloid entfallend angenommen.

Nach den Untersuchungen von G. Liebscher (l. c.) besitzen die Lupinenalkaloide zwar stark giftige Eigenschaften, indes verursachen sie nicht die eigentliche Lupinenkrankheit, die sogenannte "Lupinose"; diese scheint durch einen fermentartigen Stoff bewirkt zu werden, den Liebscher dadurch gewinnen konnte, dass er fein gemahlene Lupinenkörner (oder Heu oder Schoten) 48 Stunden mit Glycerin in Berührung liess, durch ein Tuch abpresste und mit einem doppelten Volumen Alkohol vermischte; hierdurch schied sich ein schleimig-flockiger Niederschlag aus, welcher — nach 2 tägigem Stehen und 2 maligem Auswaschen mit Alkohol — mit Wasser verrieben bei Kaninchen Gelbsucht verursachte. Dieser die Lupinose bewirkende Bestandteil verliert durch Dämpfen und durch Gärung seine Schädlichkeit.

VII. Ölkuchen, Kleie und ähnliche gewerbliche Abfälle.

Die chemische Untersuchung dieser Abfälle, welche vielfach für die Untersuchung feinpulverig genug sind oder sich doch wie Ölkuchen im natürlichen Zustande fein mahlen lassen, richtet sich ganz nach den unter AS. 195—232 angegebenen Methoden. Bei den Ölkuchen pflegt meistens nur der Gehalt an Protein und Fett bestimmt zu werden; bei den Kleien empflehlt sich auch noch die Bestimmung der Asche, ferner der Rohfaser, weil deren Menge für den Futterwert der Kleie von Belang ist; je höher die Rohfaser, desto geringwertiger durchweg die Kleie.

In vielen Fällen handelt es sich bei Untersuchung dieser Abfälle auch um die Frage der Unverdorbenheit und Reinheit.

Die Frage, ob diese Futtermittel verdorben oder unverdorben sind, lässt sich bis jetzt nur annähernd und relativ beurteilen; einige Anhaltspunkte liefert die Prüfung auf Schimmel- und Fäulnispilze nach dem Verfahren von A. Emmerling (S. 233), oder die Bestimmung des Gehaltes des Fettes an freien Fettsäuren, und Bestimmung des Senföles in Rapskuchen (vergl. S. 245); über die Frage der Reinheit oder Verfälschung giebt die chemische Analyse nur in seltenen Fällen sicheren Aufschluss. Ist z. B. ein Ölkuchen oder Ölkuchenmehl durch Mehl-

absalle verfalscht, so kann der Gehalt an Protein und Stärke als Anhaltspunkt dienen; ist eine Kleie mit gemahlenen Reisschalen oder sonstigen rohfaserreichen Absallen versetzt, so führt eine Bestimmung der Holzsaser zum Ziel.

Hat z. B. eine Roggenkleie einen Gehalt von $17,50\,^{\circ}/_{0}$ Rohfaser ergeben und ist durch die mikroskopische Untersuchung ein Zusatz von Reisschalen erwiesen, so berechnet sich, da normale Roggenkleie $6,15\,^{\circ}/_{0}$, Reisschalen dagegen $34,95\,^{\circ}/_{0}$ Rohfaser, also $34,95-6,15-28,80\,^{\circ}/_{0}$ mehr enthalten, in der untersuchten Roggenkleie aber $17,50-6,15-11,35\,^{\circ}/_{0}$ mehr als normal gefunden sind, die Grösse des Zusatzes nach der Gleichung:

$$28,80:11,35-100:x (-39,4),$$

d. h. die Roggenkleie ist in diesem Falle mit 39,4% Reisschalen verfälscht worden.

In den meisten Fällen muss die Frage der Reinheit oder Verfälschung durch die mikroskopische Untersuchung geführt werden.

Mikroskopische Untersuchung der Futtermittel.

Die mikroskopische Untersuchung der Futtermittel und deren Verunreinigungen ist nachgerade fast so wichtig wie die chemische Untersuchung derselben geworden. Dem entsprechend hat dieses früher vernachlässigte Gebiet in den letzten Jahren eine vielseitige Bearbeitung gefunden.

Von den nachstehenden Abbildungen sind die der Hülsenfrüchte, Ölsamen und Unkrautsamen mit einigen Ausnahmen Original-Zeichnungen, welche von Dr. C. Böhmer, dem Verfasser der zugehörigen Abschnitte, grösstenteils während seiner Thätigkeit an hiesiger Versuchs-Station angefertigt sind; die übrigen Zeichnungen sind entnommen:

- 1. Jos. Möller: Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel.
- 2. Von demselben: Pharmakognostischer Atlas.
- 3. O. Dammer: Lexikon der Verfälschungen.
- 4. C. Dammann: Die Gesundheitspflege der landw. Haussäugetiere.
- 5. Fr. Beneke: Anleitung zur mikroskop. Untersuchung der Futtermittel.

Ausser diesen Schriften seien noch für weitere Studien genannt:

- 6. L. Wittmack: Anleitung zur Erkennung etc. von Roggen- und Weizenmehl.
- Unterscheidungsmerkmale der wichtigsten Samen und Unkräuter von Sempolowsky, Landw. Jahrbücher 1874, S. 823.
- 8. Desgl. von v. Bretfeld, Landw. Versuchs-Stationen Bd. 26, S. 429.
- 9. Desgl. von Kobus, Landw. Jahrbücher 1884, S. 819.
- Die landw. wichtigen Rückstände der Ölfabrikation von C. Kornauth in Mitteil. d. chem.-techn. Versuchs-Stationen für Rübenzucker-Industrie in Wien 1887, Heft I, II u. III.
- 11. E. O. Harz: Landw. Samenkunde.
- Vor allem auch: Fr. Nobbe: Handbuch der Samenkunde, welches jetzt in neuer Aufl. erscheint.
- P. Uhlitzsch: Rückstände d. Fabrikation ätherischer Öle, Landw. Versuchs-Stationen 1893, Bd. 42, S. 215.
- 14. R. Pfister: Ölkuchen, Ebendort 1894, Bd. 43, S. 441.
- O. Burchard: Bau d. Samenschale einiger Brassicaarten, Journ. f. Landw. 1894, Bd. 42, S. 125.

Trotz der fleissigen Bearbeitung weist dieses Kapitel noch manche Lücken auf und wird sich kaum vollständig erschöpfen lassen, weil die Anzahl der verwendeten Futtermittel und die Form, in welcher sie angewendet werden, bezw. in den Handel kommen, ferner aber auch die Anzahl der Verunreinigungen gar zu gross ist.

Wir können daher in nachstehendem nur verhältnismässig wenig und dieses auch noch zum Teil nur mangelhaft bringen. Immerhin werden nach hiesigen Erfahrungen die nachstehenden Abbildungen in vielen Fällen von Nutzen sein, und wo sie lücken- und mangelhaft sind, mögen sie zu neuen Untersuchungen und Erweiterungen Veranlassung geben.

Die mikroskopische Untersuchung der Futtermittel bietet insofern manche Schwierigkeiten, als dieselben meistens nicht in ganzen Körnern oder Samen, sondern im zerkleinerten, gemahlenen oder gepressten Zustande im Handel vorkommen. Die Anfertigung von Querschnitten ist daher durchweg ausgeschlossen; man erhält fast immer nur Tangential- oder Flächenansichten, und bieten letztere daher die meisten Anhaltspunkte zur Feststellung dieses oder jenen Bestandteiles. Hierauf ist in den älteren und auch manchen neueren mikroskopischen Untersuchungen zu wenig Rücksicht genommen; sie geben fast ausschliesslich nur Querschnittsansichten, mit denen man es in einem Handelsfuttermittel selten zu thun hat.

Behufs Vorbereitung der Futtermittel für die mikroskopische Untersuchung verfährt man im allgemeinen wie folgt:

1. 30—50 g Substanz in guter Mittelprobe werden von den mehlartigen Futtermitteln direkt, von denen in Kuchenform etc. nach dem Zermahlen auf der Schrotmühle, je nach dem Zerkleinerungszustand durch ein feineres oder gröberes Sieb von 0,2—0,5 mm Maschenweite oder durch mehrere Siebsätze gesiebt, und dient von dem Abgesiebten das feinste Mehl (bei fettreichen Stoffen nach Entfetten durch Äther bezw. Äther-Alkohol) zur Untersuchung auf Stärke, indem man das entfettete Mehl mit so viel Wasser anrührt, dass eine milchig-trübe Flüssigkeit entsteht. Hiervon werden 3 mal je ein Tropfen auf den Objektträger gebracht und sowohl ohne als mit Zusatz von Jodlösung bei etwa 300 facher Vergrösserung auf Stärkeform untersucht.

Als Jodlösung wendet man entweder eine verdünnte Lösung von Jod in Jodkalium (letzteres wird in der 20 fachen Menge Wasser gelöst, metallisches Jod im Überschuss zugefügt und die Lösung verdünnt) oder eine verdünnte Lösung von Jod in Alkohol an.

Breiartige Futtermittel wie Schlempe etc. giesst man durch ein lockeres Leinen- oder Gazetuch und verwendet die kolierte Flüssigkeit zur Stärke-Untersuchung, den Rückstand zur Bestimmung der gröberen Zellsubstanz.

2. Der auf dem Sieb verbleibende schalenhaltige Rückstand wird in 2 Teile geteilt; den einen Teil behandelt man — fettreiche Stoffe nach Entfetten mit Äther bezw. Äther-Alkohol — mit verdünnter Salpetersäure (solche von 1,2 specifischem Gewicht mit etwa dem 5—10 fachen Volumen Wasser verdünnt), event. unter Zusatz von einigen Körnchen chlorsaurem Kalium längere Zeit im Wasserbade, bis die Masse ein helles Aussehen angenommen hat, den anderen Teil in derselben Weise mit verdünnter Kalilauge (etwa 0,5—1,0% iger), giesst die digerierten Massen unter starkem Verdünnen mit Wasser in einen Cylinder oder in ein hohes Becherglas, lässt absitzen, giesst vorsichtig ab, fügt abermals Wasser hinzu, dekantiert wie vorhin und verwendet beide Bodensätze zur mikroskopischen Untersuchung bei verschiedener (150—300 facher) Vergrösserung.

Häufig empfiehlt sich, die mit verdünnter Salpetersäure aufgeschlossene Masse noch weiter direkt mit verdünnter Kalilauge zu behandeln und die Rückstände auf einem feinen Koliertuch zu sammeln und schwach auszuwaschen.

3. Th. Dietrich 1) wendet zum Aufschliessen bezw. Aufhellen der Stoffe 7 % ge Sodalösung an und leitet 10—15 Minuten mit der Vorsicht Chlor ein, dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt.

Grobe Verunreinigungen und Verfälschungen können in dem Siebrückstand zuweilen schon makroskopisch, oft mit Hülfe der Luppe erkannt werden, indem man den Rückstand auf einen Bogen weissen oder schwarzen Papiers ausbreitet. Man liesst die gleichartigen Schalenteilchen mit der Pincette aus und behandelt diese für sich getrennt wie oben, wodurch der Nachweis ihrer Abstammung erleichtert wird.

Bei Beurteilung der Reinheit der Futtermittel ist zu berücksichtigen, dass es fast stets gewisse natürliche Verunreinigungen, z.B. durch Unkrautsamen, giebt, die sich häufig nicht vermeiden lassen, die auch nicht als eine absichtliche Verfälschung oder Beimengung zu betrachten und zu beanstanden sind, wenn sie sich in mässigen Grenzen bewegen und nicht giftiger Natur sind.

Dazu kommt, dass die Kultursamen, die der Cerealien, Leguminosen, fernedie Ölsamen nicht selten durcheinander verladen oder nebeneinander aufbewahrt werden; dass besonders bei den überseeischen Ölsamen-Transporten z. B. eine Schiffsladung, wenn sie mit dem einen Ölsamen nicht voll geworden ist, durch einen anderen ergänzt und letzterer womöglich gleichzeitig mit dem ersteren verarbeitet wird.

Besonders aber ist zu beachten, dass bei Verarbeitung, beim Mahlen oder Pressen etc. der Cerealien und Ölsaaten in den Elevatoren, Transportschnecken, Reinigungs- und Zerkleinerungsmaschinen, mitunter Teile der Saat zurückbleiben, welche sich beim Übergang von der einen zur anderen Sorte der nachfolgenden mitteilen und letzteres Fabrikationsprodukt unfreiwillig verunreinigen können.

Man darf daher, wenn in einem Handelsabfallprodukt vereinzelte Bestandteile eines fremden Samens vorkommen, nicht immer ohne weiteres auf eine absichtliche Verfälschung schliessen. Letztere ist erst dann anzunehmen, wenn derartige fremdartige Bestandteile in grösserer und gewinnbringender Menge vorhanden sind.

Wenn ferner über die Natur der Beimengung nach den vorhandenen mikroskopischen Abbildungen Zweifel bestehen, so soll man stets entweder vorrätig gehaltene mikroskopische Original-Präparate oder besser frisch aus dem vermuteten Bestandteil dargestellte mikroskopische Präparate zum Vergleich heranziehen und darnach urteilen. Aus dem Grunde empfiehlt sich, sowohl von sämtlichen in Betracht kommenden Saatwaaren als auch von den verschiedenen Unkrautsamen und den zur Verfälschung dienenden Gegenständen, Original-Muster vorrätig zu halten, welche man in Zweifelfällen zum Vergleich heranziehen kann.

Ausserdem ist auch stets die chemische Analyse mit in Betracht zu ziehen, wenn durch die mikroskopisch erwiesene Beimengung die mittlere chemische Zusammensetzung der in Frage stehenden Waare verändert werden kann. Wenngleich in vielen Fällen die chemische Zusammensetzung durch die Beimengung keine wesentliche Änderung erleidet, so wird doch in anderen Fällen durch die gleichzeitige Berücksichtigung des mikroskopischen und chemischen Befundes der Beweis der Verfälschung bezw. der Verunreinigung erst ein sicherer.

¹⁾ Briefliche Mitteilung.

Jedenfalls ist bei Beurteilung der Reinheit oder Unreinheit bezw. der Verfälschung aus den angegebenen Gründen mit Umsicht zu verfahren, und dürfte auch hier der Grundsatz im allgemeinen Geltung haben, dass es besser ist, dass ein Schuldiger unbestraft ausgeht, als dass ein Unschuldiger einer ungerechten Verdächtigung oder Bestrafung ausgesetzt wird. Ist aber eine absichtliche Verunreinigung oder Verfälschung mit Bestimmtheit erwiesen, so ist um so rücksichtsloser vorzugehen, als für manche Ungehörigkeiten auf dem Futtermittelmarkt bis jetzt kein solcher Rechtsschutz vorhanden ist, wie für den Verkehr mit menschlichen Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen.

Die Cerealien und ähnliche stärkereiche Futtermittel.

Die Körner der Cerealien sind Früchte, welche mit ihrer Samenschale an die Fruchtschale eng angewachsen sind. Das ganze Korn besteht aus der Schale, der Kleberschicht, dem Mehlkörper und dem Keimling.

Die Schale lässt sich unterscheiden in die Fruchtschale und die Samenschale, welche beide zusammen mit anhaftenden Teilen der Kleberschicht und des Mehlkörpers die Kleie liefern.

Die Fruchtschale gliedert sich weiter in die Oberhaut oder Epidermis, die Querzellenschicht und die Schlauchzellenschicht.

Die Samenhaut wird gebildet aus der sogenannten braunen Schicht und der hyalinen Schicht.

Bei der Gerste, dem Hafer und dem Reis sind mit der äussern Fruchtschale noch eng verwachsen die Spelzen, welche durch das Dreschen derselben nicht entfernt werden, während dieselben bei Roggen und Weizen als Spreu abgeschieden werden.

Obgleich die Früchte unserer Getreidearten im allgemeinen einen ähnlichen oder fast gleichen Bau besitzen, so zeigen dieselben doch in ihren einzelnen Schichten kleine Unterschiede in der Form und Grösse ihrer Zellen, so dass man bei aufmerksamer Beobachtung mittelst des Mikroskops wohl imstande ist, die Mehle und Kleien derselben voneinander zu unterscheiden oder auch Zusätze geringwertiger Mehle zu erkennen.

Früher betrachtete man die Stärke als das hauptsächlichste Unterscheidungsmittel der Getreidearten.

Dieselbe ist in manchen Fällen in der Form so verschieden, dass hiernach eine Unterscheidung möglich ist. Bei weniger unterschiedlichen Formen kann die Grösse der Stärke mit entscheidend sein.

Der Durchmesser der Stärke der wichtigsten Getreidearten etc. beträgt z. B.

				•	Gev	vöhnliches Vorkommen mm	Mittel mm
Roggenstä	rke					0,0369-0,0528	
Weizenstär	ke					0,02830,0400	
Gerstenstä	rke					0,0200-0,0263	
Haferstärk	e.						0,0044
Reis- "							0,0066
Mais							0,0200
Erbse						0,0500,057	
Bohne						0,0330,063	
Linse						0,033 —0,067	
Sago						0,0650,070	
Arrowroot					•	0,010 —0,100	
Kartoffel .	•	•				0,060 —0,185	0,140

Vielfach lässt aber die Form und Grösse der Stärkekörner ganz im Stich; man muss dann nach anderen charakteristischeren Gewebselementen suchen.

Was die Vorbereitung dieser Gruppe Futter- und Nahrungsmittel anbelangt, so sei noch besonders bemerkt, dass man zur mikroskopischen Untersuchung der Stärkekörner entweder das natürliche Mehl oder den abgesiebten feineren Teil der Abfälle (Kleie etc.) mit so viel Wasser verreibt, dass nur eine weiss-trübe Flüssigkeit entsteht, von der ein Tropfen bei 300 facher Vergrösserung beobachtet wird.

Die Schalenanteile werden wie vorstehend mit verdünnter Salpetersäure und Kalilauge aufgeschlossen.

Handelt es sich darum, aus Mehlsorten die charakteristischen Haare zu isolieren, so erhitzt man etwa 50 g Mehl längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, bis alle Stärke gelöst ist, lässt absitzen, giesst die Flüssigkeit vorsichtig vom Bodensatz ab, füllt letzteren in ein spitz zulaufendes Absatzglas (Champagnerglas) um, verdünnt mit warmem Wasser, rührt um und lässt abermals absitzen. Die überstehende Flüssigkeit wird wiederum abgegossen und der Bodensatz mikroskopisch untersucht. Ch. Steenbusch schlägt vor. das Mehl vorher zu verkleistern (etwa 10 g mit 150—200 ccm Wasser), den auf 55—60° erkalteten Kleister mit Malzauszug (bereitet aus 20 g gemahlenem Malz durch 1 stündiges Digerieren mit 200 g kaltem Wasser und Filtrieren durch ein doppeltes Filter) oder besser durch Diastaselösung zu verzuckern, die Lösung abzugiessen, den aus Haaren, Schalen und Eiweissstoffen bestehenden Bodensatz zur Lösung der letzteren mit verdünnter Natronlauge zu behandeln und den hierbei verbleibenden Bodensatz mikroskopisch zu untersuchen.

L. Wittmack verwirft indes dieses Verfahren, weil einerseits durch den Malzaufguss leicht Haare in das Untersuchungsobjekt gelangen, andererseits durch die Natronlauge die Haarwandungen aufquellen und z. B. Roggenhaare das Aussehen von Weizenhaaren annehmen können.

Zur besseren Abscheidung der Haare und Zellpartien aus den aufgeschlossenen Mehlen empfiehlt es sich, dieselben in der Centrifuge von Thörner¹) zu centrifugieren.

Roggen, Secale cereale L.

Der Roggen hat wie der Weizen, mit dem er am nächsten verwandt ist, nackte, aus den Spelzen leicht herausfallende Körner, welche, auf ihrer Epidermis, besonders aber am Scheitel. dicht behaart, unter der Lupe seidenglänzend erscheinen.

Die einzelnen Gewebsschichten und Gewebsteile beider Cerealien bieten ebenfalls nur geringe Unterschiede. Die Roggenstärkekörnchen sind zwar in grösserer Anzahl als beim Weizen von drei-, fünf- und mehrstrahligen breiten Spalten zerklüftet, im übrigen aber sind sich diese und die Gerstenstärkekörnchen in ihrem Bau und ihrer Grösse so ähnlich, dass hiernach eine Unterscheidung dieser Getreidearten nicht möglich ist.

Dagegen bieten die Längs- und Querzellen der Schale, ferner die Haare einige Unterschiede, welche die Unterscheidung des Roggens vom Weizen ermöglichen. Dazu gesellen sich die verschiedene Verkleisterungstemperatur der Stärke und die verschiedene Färbung der Kleberzellen beider Getreidearten als weitere Unterscheidungsmittel.

¹⁾ Chem. Zeitung 1891, Bd. 15, S. 1201.

Die erstgenannten Formelemente sind allerdings in den feinsten Mehlen nur in geringer Menge enthalten, können aber auch daraus nach der vorstehend angegebenen Aufschliessung grösserer Mengen Mehl gewonnen werden.

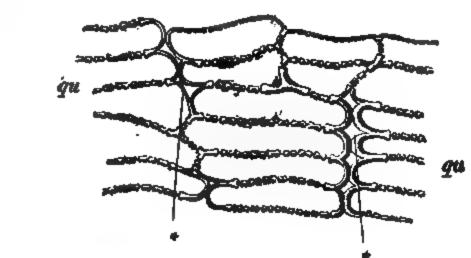


Fig. 85. Haarformen der Roggenschale nach Möller. (Vergr. 300.)

Fig. 86. Querzellen des Roggens nach Möller. (Vergr. 300.)

* Die abgerundeten, porenfreien, dicken und dünnwandigen Endfächen.

1. Die Längszellen der Schale des Roggens (Fig. 381) sind perlschauroder rosenkranzartig getüpfelt, aber sie sind länger und nicht so stark getüpfelt, als beim Weizen (Fig. 42, S. 261).

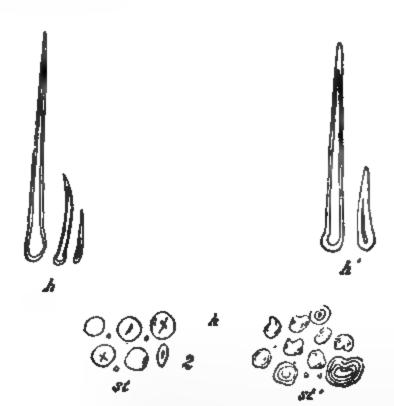


Fig. 97. Roggenstärke nach Möller. (Vergr. 500.)

2. Die Querzellen (Fig. 36 und Fig 38q) sind ebenfalls nicht so lang und so stark rosenkranzartig verdickt, als beim Weizen. Ausserdem sind sie an den schmalen Enden meist stark gequollen, besonders wenn das Präparat längere Zeit in Wasser liegt;

Fig. 38. Roggenschale etc. I Längszellen, q Querzeilen, ihre Enden der Deutlichkeit halber etwas übertrieben verdickt, a Schlauchzellen, f Farbstoffschicht (Samenschale), k Kleberschicht, h und h' Haare, davon je das rechte stark verdickt, also nicht typisch, at Stärkekörner, at Stärkekörner bei 62,5° verkleistert (nach Wittmack).

die Enden sind abgerundet, weshalb zwischen ihnen oft rundlich-dreieckige Zwischenräume (Intercellularräume) bleiben, die sich mit Luft füllen und unter dem Mikroskop schwarz aussehen.

3. Die Haare des Roggens (Fig. 35 und Fig. 38 h) sind dünnwandig, der Hohlraum ist stets weiter, als die Wand dick ist; das Lumen lässt sich meist bis in die Spitze des Härchens verfolgen. Eine Ausnahme hiervon machen nur die ganz kurzen Haare, und diese soll man nicht berücksichtigen. Nur in einzelnen ganz seltenen Fällen kommen auch einige längere Roggenhaare vor, die dickwandiger sind.

Die Grössenverhältnisse der Roggen-, Weizen- und Gerstenhaare erhellen nach L. Wittmack und J. Möller aus folgenden Zahlen:

Länge der Haare	Weizen 120—742	Roggen 50—420	Gerste $50-1500 \mu$.
Durchmesser der grössten	1521	9—17	20-25 ,
" " " an der Basis	28	23	40 ,
, der kleinsten	9—10	8	20 "
Dicke der Wand	7	3-4	20 "
Weite des Lumens durchschnittlich	1.4-2	7	830

Weizen, Triticum vulgare Vill.

Der Weizen kommt in den verschiedensten Mahlprodukten und deren Abfällen als ausgedehntestes Nahrungs- und auch als Futtermittel zur Verwendung.

Die Verfälschung der Weizenmahlprodukte mit denen des Roggens ist häufiger, als die von Roggen mit Weizen. Letztere, nämlich die Verfälschung von Roggenmehl mit geringeren Weizenmehlsorten, kommt nur dann vor, wenn der Roggen gleichen oder etwas

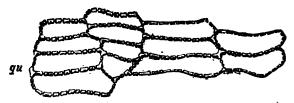


Fig. 39. Querzellen des Weizens nach Möller. (Vergr. 300)

höheren Handelspreis besitzt, als der Weizen.

Die Formelemente, welche zur Unterscheidung von Roggen- und Weizenmahlprodukten dienen können, mögen durch folgende Abbildung gekennzeichnet werden.

Die Unterschiede dieser Formelemente von denen des Roggens sind schon vorstehend bei letzterem S. 258 angegeben, nämlich:

- 1. Die Längszellen der Schale des Weizens (Fig. 421 S. 261) sind kürzer und stärker rosenkranzartig getüpfelt, als beim Roggen.
- 2. Die Querzellen der Schale des Weizens (Fig. 39 und Fig. 42 q S. 261) sind meist länger und ebenfalls viel stärker verdickt, als beim Roggen; sie sind an den schmalen Enden dünnwandig und stossen dort meist mit scharfen Ecken aneinander (wesentlicher Unterschied von Roggen).
- 3. Die Haare des Weizens (Fig. 40 S. 260 und Fig. 42 h S. 261) sind viel zahlreicher, länger und dickwandig; ihr Hohlraum ist oft nur linienförmig, höchstens so dick wie die Wand, und geht nicht wie beim Roggen bis in die Spitze. 1) (Ausnahme beim Spelz.)

¹⁾ J. Möller giebt (Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel 1886, S. 92) an, dass diese Unterschiede nicht für die breiten, sondern nur für die schmaleren und kleineren bis mittleren Haare gelten (vergl. Fig. 40 S. 360, das grosse Haar). Dem Verfasser will aber scheinen, dass diese Abbildung Möllers nicht sehr naturgetren ist oder nur für selten vorkommende Weizenhaare gilt.

Falls diese Formelemente über die Natur eines fraglichen Gemisches beider Getreidearten noch Zweifel bestehen lassen sollten, so kann zur weiteren Unterscheidung dienen:

4. Die Verkleisterung der Stärke, indem Roggenstärke bei einer Temperatur von 62,5° verkleistert, während Weizenstärke bei dieser Temperatur ihre Struktur noch behält und erst bei 65° verkleistert.

Fig. 40. Haarformen der Weizenschale nach Möller. (Vergr. 800.)

1g des zu prüfenden Mehles wird nach L.Wittmack in einem Becherglase mit 50 cem (oder 2g mit 100 ccm) Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und nun in ein Wasserbad oder in ein 3/4 mit Wasser gefülltes grosses Becherglas gesenkt. Durch eine kleine Flamme

erwärmt man das Wasserbad und damit auch den Mehlbrei langsam auf genau 62,5°, indem man häufig mit einem Thermometer umrührt. Ist die Temperatur von 62,5° erreicht, nimmt man sofort das kleine Becherglas heraus und taucht es in kaltes Wasser; die Probe ist alsdann zur mikroskopischen Untersuchung fertig.

Die Roggenstärkekörner sind bei der Temperatur von 62,5° fast sämtlich aufgequollen, die meisten schon geplatzt und alle haben ihre Form, die ursprünglich linsenförmig war, zum Teil ins Unkenntliche verändert; nur einzelne sind noch ziemlich intakt geblieben.

Fig. 41. Weizenstärke nach Möller. (Vergr. 300.)

Die Weizenstärkekörner sind dagegen zum grössten Teil

noch fast ganz unverändert, höchstens etwas blasser oder etwas gequollen, nie ganz geplatzt, sie sind noch so stark lichtbrechend wie normale Stärkekörner und zeigen deshalb unter dem Mikroskop sehr scharfe schwarze Ränder, während die Roggenstärkekörner, selbst wenn sie ihre kreisrunde linsenförmige Gestalt noch behalten haben, meist von hellen Umrisslinien begrenzt sind. Im allgemeinen bietet reines Roggenmehl auf 62,5° mit Wasser erwärmt unter dem Mikroskop also ein Bild von aufgesprungenen, halb verkleisterten, sackartigen Stärkekörnern, Weizenmehl dagegen von runden, meist wohl erhaltenen Körnern.

O Hebebrand¹) verfährt zur Erkennung und quantitativen Bestimmung von Weizen- und Roggenmehl nebeneinander wie folgt:

Je 0,5 g reines Roggen- und Weizenmehl, sowie die zu untersuchende Probe werden mit 10 ccm Wasser in einem Mörser angerührt, die Masse in kleine Bechergläser gegossen und mit 15 ccm einer filtrierten Lösung von 0,5 g Diastase in 50 ccm Wasser versetzt. Die Bechergläschen werden dann in ein Wasserbad mit Siebboden gestellt und in dem vorsichtig erhitzten Wasser so lauge bei einer Temperatur von 57 60° belassen, bis Objektglasproben die beginnende Verkleisterung des Roggens zeigen. Durch Centrifugieren wird das Mehl dann von der Flüssigkeit getrennt und unter dem Mikroskop untersucht. Zum Zweck des Auslesens und Zählens der verkleisterten und nicht verkleisterten Stärkekörner bedient man sich eines Mikrozählnetzes in Form eines Okularmikrometers.

5. Die Färbung der Kleberzellen. (Vergl. Tafel I am Schluss.)

Zum Nachweis im Weizenmehl Roggenmehl benutzt Fr. Beneke 2) die unterschiedliche Eigenschaft derselben, dass das Roggenmehl vorwiegend blaue, das Weizenmehl dagegen farblose, wenigstens keine blauen oder bläulichen Kleberzellen enthält. Diese Unterschiede können in einfachster Weise dazu dienen, Roggenmehl in Weizenmehl nachzuweisen, nicht aber umgekehrt Weizenmehl in Roggenmehl. Fr. Benecke verfährt wie folgt:

100 g des zu untersuchenden Mehles werden in ein birnenförmiges Gefäss geschüttet, welches ungefähr 500—600 g Wasser zu fassen imetande ist. Das Mehl wird

Fig. 43. Weizenschale etc. I Längszeilen, q Querzellen, s Schlauchzeilen, f Farbstoffschicht (Samenschale), k Kleberschicht, h Haare, st Starkekörner, st Starkekörner aus ausgewachsenem Weizen (nach Wittmack).

bis zu % der Birne mit Chloroform übergossen, die Birne mit einem Korke verschlossen, darauf tüchtig durchgeschüttelt, so dass das Mehl sich gleichmässig verteilt. Alsdann füllt man so viel Chloroform nach, dass nur noch wenige cem in der Birne frei bleiben, verschliesst letztere wieder, schüttelt sie abermals stark und lässt auf einer passenden Unterlage ruhig stehen. Sehr bald setzen sich Sehmutz- und Staubpartikelehen als schokoladenbrauner Bodensatz ab, allmählich, meist nach etwa 24 Stunden (die Zeitdauer ist unter anderem auch wohl von der Zimmertemperatur abhängig), findet eine weitere Sonderung der Mehlbestandteile statt. Sowohl bei Roggen- als wie bei Weizenmehl setzen sich am Boden vorzugsweise die Kleberzellen ab, während oben die fibrigen Mehlbestandteile, insbesondere das Stärkemehl, eine feste, diehte Decke bilden, welche kaum eine Kleberzelle einschliesst. Die sich am Boden absetzenden Kleberzellen sind meist ausser geweblichem Verband, teils einzelne ganze, teils Bruchstücke von Zellen.

¹⁾ Original-Mitteilung von Prof. Dr. Th. Dictrich in Marburg.

¹ Landw. Versuchs-Stationen 1889, Bd. 36, S. 337.

Zwischen Bodensatz und Decke befindet sich eine mehr oder weniger klare, gelbe Chloroformlösung.

Bei Roggenmehl geringster Beschaffenheit (Rm. II) 1) zeigt die Hauptmasse des Bodensatzes eine dunkel-olivengrüne Farbe, wie sie auf der am Schluss des Buches beigegebenen Tafel I bei I, 4 wiedergegeben ist; die Decke hat eine hellbraune Farbe. Bei Weizenmehl bester Beschaffenheit (Wm. 000) hingegen hat der Bodensatz eine bräunlich-gelbe Farbe, wie sie auf der Tafel bei I, 1 gemalt ist, und die Decke besitzt eine fast weisse Farbe, die nach oben in eine schwach bräunliche-Farbe übergeht. Die grüne Farbe beim Roggenmehl ist begründet im Gehalt der Kleberzellen an einem blauen Farbstoff; durch Mischung mit gelblichen und bräunlichen Mehlbestandteilen sowie Staubpartikelchen kommt die grüne Farbe zustande. Da der blaue Farbstoff dem Weizen fehlt, so zeigt der Bodensatz von Weizenmehl auch nur eine gelbe bis braune Färbung ohne jeden bläulichen oder grünen Ton.

Ein weiterer Unterschied ist quantitativer Art: Der Bodensatz ist beim Roggenmehl geringster Beschaffenheit weit grösser, als bei Weizenmehl bester Beschaffenheit. Es würde aber falsch sein, anzunehmen, dass dies ein durchgreifender Unterschied zwischen Roggenund Weizenmehl sei; er zeigt sich hier nur, weil eine Roggenmehlsorte geringster Beschaffenheit einer Weizenmehlsorte erster Beschaffenheit gegenübergestellt wird. Richtig ist allerdings, dass im allgemeinen der Bodensatz bei Roggenmehlen beträchtlicher ist, als bei Weizenmehlen, aber dies mag damit zusammenhängen, dass bei der Herstellung von Roggenmehl durchschnittlich nicht die gleiche hohe Sorgfalt in Anwendung kommt, wie bei Herstellung von Weizenmehl.

Durch eine grosse Reihe von Einzelversuchen hat Benecke feststellen können, dass mit der zunehmenden Feinheit des Mehles die Menge des Bodensatzes abnimmt. Es ist also der Bodensatz von Wm. 000 geringer, als von Wm. 00, und dieser wieder geringer, als von Wm. 0 bezw. Wm. I etc., und ebenso nimmt der Bodensatz zu von Rm. 00 zu Rm. 0, Rm. I, Rm. II etc. Würden wir Rm. 00 und Wm. III vergleichen, so wäre das Verhältnis ein umgekehrtes, indem der Bodensatz von Wm. III weit beträchtlicher ist, als der von Rm. 00.

Da die Hauptmasse des Bodensatzes aus Kleberzellen besteht, so leitet Benecke aus seinen Versuchen den Satz ab: Die Feinheit des Mehles lässt sich nach der Anzahl der Kleberzellen bemessen. Die Mächtigkeit des Bodensatzes hängt von dem Feinheitsgrade, die Farbe von der Herkunft des Mehles ab.

So wie Roggenkleie durch die blauen Kleberkörner in Weizenkleie leicht und sicher nachgewiesen werden kann, so ist es also auch möglich, Roggenmehl in Weizenmehl aufzufinden, und zwar etwa $20\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$ Roggenmehl-Zusatz mit grösster Sicherheit ohne jede Anwendung des Mikroskops; wenn geringe Sorten Roggenmehl verwendet sind, so lassen sich auch noch $10\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$ oder sogar $5\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$ nachweisen.

Ein Zusatz von $10\,^0/_0$ Rm. 0 zu Wm. 00 kann indes nicht mehr mit Sicherheit durch die grüne Färbung ermittelt werden. Zum Nachweis geringer Zusätze feinerer Sorten Roggenmehl verfährt man wie folgt:

Die in der Birne²) sich bildende Decke wird vorsichtig zerrührt und mit dem Chloroform herausgespült; man giesst alsdann Äther in die Birne, rührt den Bodensatz auf und spült ihn in eine kleine Porzellanschale, lässt absetzen, dekantiert den Äther ab, übergiesst mit mässig konzentrierter Essigsäure und kocht unter Umrühren den Rückstand

¹) Der Kürze wegen sind im folgenden, wie auch auf der beigegebenen Tafel I die Roggenmehle mit "Rm.", die Weizenmehle mit "Wm." bezeichnet, wie es auch meist in der Praxis üblich ist. Die Feinheit der Sorten nimmt ab entsprechend den Zahlen: 000, 00, 0, I, II, III.

²⁾ Statt der Birne werden in diesem Falle zweckmässiger grosse Gläser angewendet, welche die Form eines Champagnerglases haben und oben mit einem Korkpfropfen verschliessbar sind; aus solchen Gläsern lässt sich die Decke leicht abheben und ist daher eine Vermengung der Bestandteile des Bodensatzes mit denen der Decke weit mehr ausgeschlossen. (Vergl. die von Ed. Spaeth für diese Zwecke besonders vorgeschlagenen Sedimentiergläser, Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, S. 10.)

einmal auf. Man wendet so viel Essigsäure an, dass nach dem Erkalten noch eine flache Schicht fiber dem gekochten Brei steht.

Weizenmehl in dieser Weise behandelt, zeigt eine gelbbraune Farbe ohne jeden Stich ins Rote, Roggenmehl dagegen eine prachtvolle, tief rosenrote Färbung. Diese beiden Farbenreaktionen sind auf der Tafel unter II durch Streifen 1 (Wm. 3) und Streifen 4 (Rm. 2) zur Darstellung gebracht. Es sind dies dieselben Mehle, welche ohne Behandlung mit Essigsäure die Farben der gleichlautend numerierten Streifen unter I zeigen. Unter II sind dann ferner dargestellt: die Farben der Mehlgemische 3, 9 und 8; Streifen II, 3 (50% Rm. 2 zu Wm. 3) zeigt noch eine intensiv rote Färbung, bei Streifen 9 (20% Rm. 0 zu Wm. 00) ist die Färbung schwächer, aber noch recht deutlich.

Streisen 8 giebt die Färbung eines Mehlgemisches von 90% Wm. 00 mit 10% Rm. 0, bei welchem nach alleiniger Behandlung mit Chlorosorm keine grüne Nütance mehr mit Sicherheit wahrzunehmen ist (I, 8). Nach Behandlung des Bodensatzes mit Essigsäure ist aber in unzweiselhafter Weise ein rötlicher Farbenton noch nachweisbar, wie ihn II, 8 zeigt. Auf den ersten Blick mag es scheinen, als ob der rötliche Ton nicht sicher wahrzunehmen sei; man braucht aber nur Streisen 9, 3 und 4 mit weissem Papier zu überdecken, um sich vom Vorhandensein desselben zu überzeugen. In der Praxis wird man einfach daneben ein in gleicher Weise behandeltes, unzweiselhaft reines Weizenmehl zu halten brauchen, um Gewissheit darüber zu erhalten, ob eine rötliche Färbung vorhanden ist oder — was dasselbe sagen will — ob das Weizenmehl einen Zusatz von Roggenmehl enthält.

Bei Beurteilung der Reinheit von Mahlprodukten des Roggens und Weizens muss aber beachtet werden, dass eine geringe Beimengung (etwa $5\,^0/_0$) der einen Getreideart zu der anderen leicht vorkommen kann, ohne dass ein absichtlicher Zusatz anzunehmen ist.

Zunächst geraten die Getreidearten schon in den Getreidespeichern oder auf dem Versandwege durcheinander; ferner ist in den Mühlen, welche beiderlei Getreidearten verarbeiten, kaum ein scharfes Auseinanderhalten der einzelnen Mahlprodukte voneinander möglich (vergl. auch S. 255).

Geringe Beimengungen $(5^{\circ})_0$ der einen in der anderen Getreideart können daher nicht ohne weiteres als Verfälschung angesehen werden. Erst grössere Beimengungen sind zu beanstanden, wenn die Mehle als "rein" verkauft sind. Diese lassen sich aber nicht oder nur durch äusserst sorgfältiges und langwieriges Auszählen der fremden Gewebselemente unter dem Mikroskop nur in annähernden Prozentsätzen angeben.

Gerste, Hordeum vulgare L.

Von der Gerste kommen für Fütterungszwecke vorwiegend die bei der Graupen-, Gries- oder Grütze-Fabrikation gewonnenen Abfälle: Gerstenkleie, Gerstenfuttermehl und Gerstenschlamm in Betracht.

Von manchen werden die verschiedenen Schichten, welche den Mehlkörper als Frucht- oder Samenhaut umgeben, als Mittel benutzt, das Vorhandensein des Gerstenmehles nachzuweisen. Wenn auch hierin wirklich manche Unterschiede gegenüber den Zellen der übrigen Cerealien bestehen, so erscheinen dieselben doch nach dem Behandeln mit Säuren und Alkalien häufig so undeutlich, dass eine sichere Entscheidung nicht immer möglich ist.

Sehr charakteristisch für die Gerste sind dagegen die in jedem Mehlprodukte vorhandenen. Teile der mit dem Korn verwachsenen Spelzen (Fig. 43 S. 264), welche selbst äusserst resistent gegen Säure und Alkali schon bei geringer Vergrösserung dem Beobachter durch ihre sägeförmig ineinander greifenden, langgestreckten Zellen mit dazwischen geschalteten, eiförmig bis kugelig, oft auch paarig halbmondförmigen Kieselzellen auffallen.

h

Da diese Spelzen in ihrer Struktur einige Ähnlichkeit mit denen des Hafers (Fig. 48 S. 266) haben, so muss für die Entscheidung der Frage noch die Beobach-

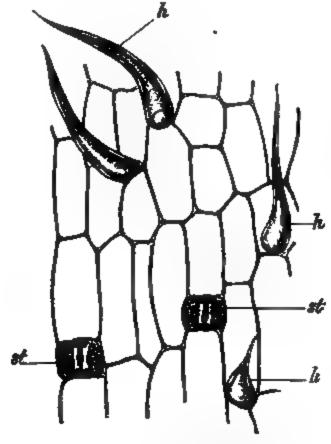


Fig 43. Einige Oberhautzellen und Fasern der Gerstenspelze in der Flüchenansicht nach Möller. (Vergr 300.) h die eingeschalteten kurzen Haare,

s geringe halbmondförmige Zellen, f Fasern.

Fig. 44. Epithel der Gerstenspelze in der Flächenansicht nach Möller. (Vergr. 200) h verschiedene Haarformen, at Spaltöffnungen

tung der Stärkekörner mit in Betracht gezogen werden. Letztere (Fig. 45), von der Struktur der Roggen- und Weizenstärke, jedoch bedeutend kleiner (vergl.

Fig. 45. Geratenstärke nach Möller. (Vergr. 300.)

Fig. 37, S. 258 und Fig. 41, S 260), unterscheiden sich von den polygonalen und zusammengesetzten Stärkekörnern des Hafers (S. 266) so sehr, dass eine Ver wechselung mit letzteren nicht gut möglich ist.

Hafer, Avena sativa L.

Die Verwendung des Hafers als Backmehl ist wie die der Gerste von ganz geringer Bedeutung, obgleich auch wohl Mischungen mit Roggenmehl hier und da vorgekommen sein sollen. Häufig dagegen dient der entschälte und gröblich zerkleinerte Hafer zur Herstellung von Hafergrütze und Hafergries, sowie das Hafermehl zur Herstellung von Kindernahrungsmitteln etc. Der hierbei sich ergebende Abfall wird als Haferweissmehl, Haferrotmehl und Haferkleie zur Fütterung verwendet.

K

qu --

fs ...

fm

Fig 46. Frucht- und Samenhaut des Hafers nach Möller. (Vergr. 160.) fo Oberhaut mit langen Haaren, im Mittelschicht der Fruchthaut, qu Querzellenschicht, K Kleberzellen.

Die Epidermis der Fruchthaut (Fig. 46) besteht aus langgestreckten, zartwandigen, dicht von Poren durchsetzten Zellen, aus denen meist ein einziges, mitunter aber auch zwei oder drei Haare entspringen, welche bis über 2 mm lang, dabei nicht über 0,023 mm breit, gleichmässig bis in die scharf ausgezogene Spitze verdickt sind

Auch für den Hafer gelten die Spelzen (Fig. 47 S. 266) als ein sehr wichtiges Unterscheidungsmerkmal, indem dieselben durch eine feinwellige Umgrenzung der einzelnen Zellen charakterisiert sind.

Zwischen diesen Zellen treten kleine halbmondförmige und rundliche Zellen auf, aus denen kurze gedrungene spitze Haare mit weitem Lumen wie aus einer Grube hervorzutreten scheinen.

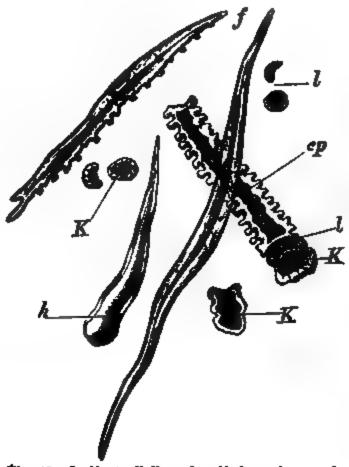


Fig. 47. Oberhaut der inneren Spelze des Hafers-Flächenansicht. (Vergr. 300.) Die Oberhautzellen ep sind hier länger und dünnwandiger als auf der Rückenspelze, h zu Haaren ausgebildete Kieselzellen, l halbmondförmige Zellen.

Fig. 48. Isolierte Zellen der Haferspelze nach Möller. (Vergr. 180.) ep Oberhautzelle mit einer halbmondförmigen (I) und einer Kieselzelle (K), h eines der längeren Haare vom Spelzenrande, f eine glatte und eine zackig gerandete Faser.

Die Stärke körner sind häufig wie beim Reis zusammengesetzt, treten aber in dieser Form sehr hinter die Zahl der kleinen polygonalen Körner zurück, welche

Fig. 49. Stärkekörner des Hafers nach Möller. (Vergr. 800.)

die Grundsubstanz bilden, in denen die grossen ovalen und rundlichen Stärkekörner eingebettet liegen. Charakteristisch ist die spindelförmige Gestalt eines Teiles der Stärkekörner.

Beis, Oryza sativa L.

Der entschälte, von den Spelzen und der Fruchthaut befreite Reis kommt meist als solcher in den Handel und findet zur Bereitung der Speisen die verschiedenartigste Verwendung. Die bei dem Schälvorgang abgestreiften Spelzen sind absolut wertlos, die kleberhaltige Silberhaut dient dagegen als Reismehl oder Reisfuttermehl zur Viehfütterung.

Recht häufig aber kommt es vor, dass die wertlosen Spelzen fein zermahlen und entweder für sich als sogenanntes Reismehl angeboten oder anderen Mehlen und Futtermitteln zum Zweck der Verfälschung beigemengt werden

Die Erkennung des Reismehles für sich oder im Gemisch mit anderen Mehlen bietet keine Schwierigkeiten, da sowohl Stärkekörner wie auch Gewebsteile so charakteristische Unterschiede zeigen, dass ein Übersehen derselben nicht möglich ist.

Fig. 50. Silberhaut des Reis nach Möller, bestehend aus der Fruchthaut f, der Samenhaut s und den zwischen beiden liegenden Schlauchzeilen sch. (Vergr. 200.)

Zunächst begegnet man in einem reishaltigen Mehl nach dem Auskochen mit Säure und Alkali den Reisspelzen, welche bei Verwendung geringhaltiger Sorten Reismehl oft in grosser Menge angetroffen werden.

Es zeichnen sich diese Reisspelzen (Fig. 51 und 52 ep S. 267) vor allen übrigen durch ihre ausserordentlich in die Breite gezogenen, kurzen, höckerig stark verkieselten Oberhautzellen aus, die, mit langen seitlichen Fortsätzen versehen, zackig ineinander greifen. Unter ihnen, und zwar im rechten Winkel, liegen langgestreckte sogenannte Unterhaut- oder Hypodermazellen (Fig. 52, f f_1 f_2), welche mit den Oberhautzellen durch kammartige Auswüchse, die in korrespondierende Vertiefungen der angrenzenden Zellen passen, verbunden sind

Charakteristisch ist auch die eigentliche Schale des Reiskornes, das sogenannte Silberhäutchen (Fig. 50), welches ohne weitere Vorbereitung der mikroskopischen Betrachtung zugängig ist und durch heisse Kalilauge zerstört wird.

Durch verdünnte Kalilauge mässig zur Quellung gebracht, erkennt man an ihr 3 Schichten, von denen die oberste mit derbwandigen porösen Zellen mit tief wellig gekrümmten Querwänden auffallen.

Darunter, und ihre Richtung rechtwinklig kreuzend, liegen die dem innern Epithel der Fruchthaut entsprechenden Schläuche, welche vielfach gebogen, aber nicht oder nur wenig knorrig, bis 0,15 mm lang und 0,005 mm breit sind. Die

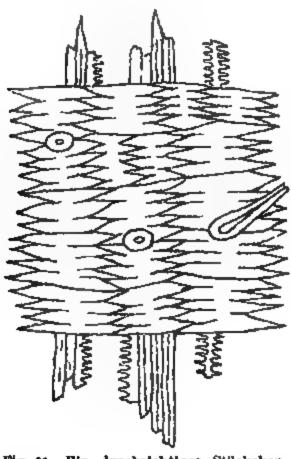


Fig. 51. Ein durchsichtiges Stückehen einer Reisspelze. (Vergr. 120.)

Fig. 52. Isolierte Elemente aus der Reisspelze. (Vergr. 300.) f f, f, Faserzellen aus dem Hypoderma, h ein Haar, ep eine Oberhautzelle, 1 halbmondförmige Zelle.

untere Schicht, die eigentliche Samenhaut, besitzt prismatische Zellen, oft von bedeutender Länge, meist lückenlos verbunden, mitunter aber auch kleine Intercellularräume zwischen den abgerundeten Endflächen freilassend.

Fig. 53. Stärkekörner des Reis nach Möller. (Vergr. 300.)

Die Stärkekörner des Reis (Fig. 53) haben einige Ähnlichkeit mit denen des Hafers. Auch hier findet man in einem Präparate zahlreiche isolierte, kleine, polygonale Stärkekörner, neben welchen eiförmige Klumpen mit 2- 100 einzelnen Körnchen angetroffen werden.

Mais, Zea Mais L.

Die weitaus grössere Menge des Mais wird auf Stärke verarbeitet, welche bei uns die mannigfachste Verwendung findet.

,

Fig. 54. Schichten der Maisschale in der Flächenansicht nach Möller. (Vergr. 160.) m Mittelschicht, p Schwammparenehym, seh Schlauchzellen, is Innenschicht (der hyalinen Schicht anderer Cerealien entsprechend), K Kleberschicht.

Fig. 55. Maisspelze in der Flächenansicht (Vergr. 160.) p das Grundgewebe, ep Oberhaut mit den langen, einzelligen Haaren H und den kurzen, leicht abfallenden, 1—3 zelligen Haaren h. * Spuren abgefallener Haare. Fig. 56. Isolierte Elemente der Mittelschicht der Malsschale.

Die Erkennung des Maismehles und die Unterscheidung desselben von anderen Mehlsorten ist sehr leicht, denn der Mais hat einfache, grosse, 5-6 eckige oder

rundlich-eckige Stärkekörner (Fig. 57) von meist 16—22 mm Durchmesser mit einer grossen, oft strahligen Kernhöhle.

Zuweilen findet man in den Mahlprodukten des Mais noch Spelzenteile (Fig. 55 S. 269), welche aus zwei sehr zarten, durchsichtigen Häutchen gebildet werden.

Die äussere, aus wellig konturierten, wenig verdickten Zellen gefügte Oberhaut trägt zweierlei Haarformen. Die einzelligen, sehr langen, gleichmässig zugespitzten Haare bilden die Wimpern am Spelzenrande, kommen aber auch auf der Fläche noch ziemlich reichlich vor.

Weniger häufig als diese langen, einzelligen Haare kommen die kurzen, stumpf endigenden, zwei- oder dreizelligen Haare vor, welche oft abfallen und die zwischen den Oberhautzellen verbliebenen Spuren erkennen lassen.

Die Schichten der Maisschale in der Flächenansicht (Fig. 54 S. 269) zeichnen sich von den entsprechenden Fruchthäuten der fibrigen Cerealien durch höchst unregelmässiges Gefüge des Schwammparenchyms aus. Dasselbe stellt ein kaum auflös-

Fig. 57. Stärkekörner des Mais nach Möller. (Vergr. 300.)

bares Gewirr von vielfach verästelten Zellen mit polypenartigen Ausstülpungen dar. Quer zu dieser Zellenlage und auf dieselbe gelagert verlaufen Schläuche, welche ziemlich leicht erkennbar häufig, untereinander in Verbindung stehen.

Buchweisen, Pelygonum Fagopyrum L.

Der Buchweizen ist die Frucht einer einjährigen Pflanze aus der Familie der Polygonaceen, welche vorwiegend im nördlichen Deutschland auf sandigem Heideboden kultiviert wird. Die Frucht wird nach Entfernung der Fruchtschale als halbfeines Mehl zur Bereitung von mancherlei Speisen verwendet.

Hier und da bleiben Teile der Fruchtschale an dem Samen hängen und werden den Mahlprodukten beigemengt. Die abfallende Schalenkleie wird als solche verwendet oder auch anderen Futtermitteln beigemengt. Die Gestalt der Fruchtschalenzellen ist durch Fig. 58 S. 271 zur Anschauung gebracht. Sehr charakteristisch von diesen sind die unter o dargestellten Oberhautzellen der Aussenseite, deren Flächen durch ein Netz sich kreuzender Streifen gezeichnet sind.

Die gelbbraune Samenhaut des Buchweizens (Fig. 59 S. 271), weiche meist mit vermahlen wird, besteht auf der Aussenseite des Kornes aus grossen, flachen, welligbuchtigen Zellen, unter denen ein Parenchym aus sternförmig verzweigten Zellen mit gelbem Protoplasmainhalt sich ausbreitet.

Die Stärkekörner des Buchweizens (Fig. 60) sind sehr kleine, rundliche oder eckige Körnchen von meist 0,004—0,006 mm Durchmesser, welche oft zu stäbchenförmigen Aggregaten zusammengelagert sind.

. .

.f .q

Fig. 58. Isolierte Elemente der Fruchtschale des Buchweizens nach Möller. (Vergr. 160.) p (unten) Parenchymzellen, f Fasern des Hypoderma, o Zellen der äussern, ep der inneren Epidermis, p (oben) Parenchymfaser aus einem Gefässbündel, ap kleine Spirolde.

Von der ihr ähnlichen Reis- und Haferstürke ist die Buchweizenstärke durch die Grösse der einzelnen und die Form der zusammengesetzten Stärkekörner ver-

> schieden. Auch besitzt die Buchweizenstärke eine Kernhöhle, die bei der Stärke des Reis und Hafers weniger oft vorkommt. Reis- in Buchweizenmehl erkennt man mit Sicherheit an dem vorhandenen Silberhäutchen des ersteren (Fig. 50 S. 267).

Fig. 59. Schichten der Samenhaut des Buchweizens in der Flächenansicht. (Vergr. 800.) o die äussere, ep die innere Samenhaut, dazwischen das Schwammparenchym m, K Kleberzellen.

Fig. 60. Stärkekörner des Buchwelzens nach Möller.

Kartoffelmehl.

Die Kartoffeln werden vereinzelt wohl für sich getrocknet und gemablen. Das unter dem Namen "Kartoffelmehl" im Handel vorkommende Kartoffelfabrikat pflegt jedoch eine mehr oder weniger unreine Kartoffelstärke zu sein. Das Kartoffelmehl bezw. die Stärke wird vielfach den Nahrungsmittel-Konserven zugesetzt; andererseits erfährt es seibst mitunter Zusätze von geringwertigeren Getreidemehlen bezw. deren Stärke.

Der Bau und die Form der grossen Kartoffelstärkekörner sind so verschieden von denen aller bei uns gebräuchlichen Mehlen, dass sie unter allen Umständen zu erkennen sind. Die Kartoffel enthält aber auch kleine Körner, welche nicht wesentlich von Weizen-, Roggen- und Gerstenstärke unterschieden sind.

Nur bei einigermassen erheblichen Mengen beigemengter fremdartiger Mehle kann die Vermehrung der kleinen und linsenförmigen Körner neben den typischen Formen anderer Stärkearten nicht entgehen.

Bei Gegenwart von Weizenmehl werden ferner die grossen konzentrischen Körner sich verraten Ist Roggenmehl zugesetzt, so giebt sich dieses durch die in der Mehrzahl strahlig zerklüfteten grossen Stärkekörner zu erkennen.

Fig. 61. Kartoffelstärke. (Vergr. 500.)

Ebenso verrät sich die Stärke der Leguminosen durch ihre bohnenartige Form mit den charakteristischen Längsrissen (vergl. Linsenstärke, Fig. 65 S. 275).

Audere einheimische Mehle und Stärkearten, welche dem Kartoffelmehl beigemengt werden könnten, bestehen zum grössten Teil aus zusammengesetzten und eckigen Körnern, während Kartoffelstärke überhaupt wenig kleine Körner enthält, und diese fast kugelig sind.

Die Leguminosensamen. 1)

Die Leguminosensamen zeichnen sich im Gegensatz zu den Getreidekörnern in ihrer chemischen Zusammensetzung durch Stickstoffreichtum aus. Lupine und Sojabohne enthalten auch grössere Mengen Fett. Als Futtermittel finden vorwiegend

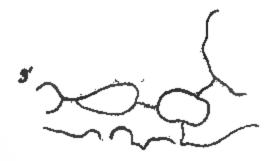
¹) Dieses Kapitel ist von Dr. C. Böhmer, früherem Assistenten der Versuchs-Station Münster i. W. bearbeitet worden, der auch die Abbildungen bis auf eine hierzu angefertigt hat (vergl. S. 253).

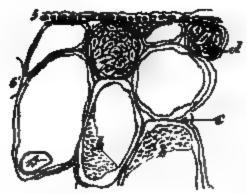
Verwendung: Erbsen, Bohnen und deren Abfälle; Wicken, Lupinen und Sojabohnen werden seltener, von Linsen wohl nur die Abfälle verwendet.

Mikroskopisch erkennt man die Leguminosen an den nierenförmigen Stärkekörnern (Erbsen, Bohnen. Wicken, Linsen), den dickwandigen Pallisadenzellen, den
eigentümlich geformten Säulenzellen, der Oberhaut der Keimlappen und den getüpfelten, in der Nähe der Intercellularräume meist stark verdickten Zellen der
Keimlappen. In den zum Zwecke der mikroskopischen Untersuchung mit Macerationsmitteln behandelten Futtermitteln erblickt man die Zellen und Zellschichten
unter dem Mikroskop in Konglomeraten neben- und übereinander liegend. Je nach
ihrer Lage geben sie dann ein verschiedenes Bild. Meist erblickt man sie nicht,
wie sie in Abbildungen gewöhnlich dargestellt werden, in der Seitenansicht, d. h.
im Querschnitt des Samens, sondern in der Tangential- oder Oberflächenansicht,
d. h. aus der Richtung der Samenperipherie nach dem Samencentrum gesehen. In
dieser Lage geben besonders die Pallisaden- und Säulenzellen und die Oberhaut
der Keimlappen wichtige Merkmale zur Unterscheidung der einzelnen Leguminosen.

Zur Erläuterung der bei allen Leguminosen ähnlichen Stärkeform kann die Linsenstärke (Fig. 65 S. 275) dienen.

Schotenerbee, Pisum sativum L.





3

Fig. 62. Erbse. (Vergr. 200).

Querschnitt.

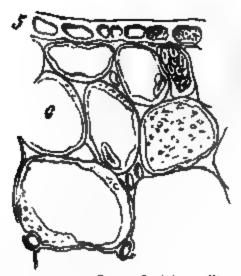
1 Pallisadenzellen, 3 Säulenzellen, 3 Parenchymzellen, 4 Innen-Epithel, 5 Oberhaut der Samenlappen, 6 Kotyledonargewebe, a Cuticula, b getüpfelte Membranen, c Verdickung der Intercellularräume, d Stärkekorner.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Unter dem Mikroskop fallen die dickwandigen, langgestreckten Pallisadenzellen (Länge 100 Mikromm.), die getüpfelten Membranen des Kotyledonargewebes í

mit den grosskörnigen, nierenförmigen Stärkekörnern (30—40 μ) und die säulenartigen Zellen 2 in die Augen. (Siehe Fig. 66 S. 276 und Fig. 67 S. 277) bei Lupinus und Vicia Tangentialansichten der Säulenzellen.) Handelt es sich um die Identifizierung der Art eines zu einem Futtermittel verwendeten Leguminosensamens, so geben Länge, Dicke und Form der Pallisadenzellen, das Lumen und die Konturen der Säulenzellen und die gruppenweise nach verschiedenen Richtungen tangential gestreckten, unregelmässig geformten, proteinreichen Oberhautzellen der Keimlappen hierzu Anhaltspunkte. Die Pallisaden besitzen mit denen der übrigen Leguminosen gemeinsam starkes Lichtbrechungsvermögen, bemerkenswerte Resistenz gegen chemische Agenzien und lassen in der Querlage (Querschnitt) unter der äusseren Begrenzungsfläche eine sogenannte Lichtlinie erkennen.

Saubohne, Vicia Faba major L.



Querschnitt Fig. 63. Saubohne. (Vergr 200.)
t Pallisadenzellen, 2 Säulenzellen, 3 Parenchym,
4 inners Oberhaut der Samenschale, 5 Oberhaut der
Kotyledonen, 6 Kotyledonengewebe, 2 Cuticula, b Lichtlinie,
durchse

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes. e im unteren Teil durchschnittene Pallisadenschicht, d unterer, e oberer, f mittlerer Tell der Säulenschicht. Die Zelllagen der Bohne kongruieren mit denjenigen der Erbse, jedoch besitzen die Zellen der ersteren durchgängig derbere Struktur. Die leistenförmigen Verdickungen der Pallisaden (Länge 140 Mikromm.) verlieren sich an dem unteren, den Säulenzellen zugekehrten Ende ganz und machen einem braunen Farbstoff Platz. Die Säulenzellen (Tangentialansicht 2 d e f in Fig. 68) erscheinen wie diejenigen der Erbse in der Tangentialansicht 3 fach konturiert. Das grosszellige Keimlappengewebe wird von einer Oberhaut bedeckt, deren tangential gestreckte Zellen abweichend von denen anderer Leguminosen in der Tangentialansicht eigentümlich wellig konturierte Begrenzungsflächen zeigen.

Linse, Ervam Lons L.

Bei der Linse bemerkt man an der peripherischen Begrenzungsfläche der zierlichen Pallisaden (Länge 40, Breite 6 Mikromm.) am Querschnitt wellige Er-

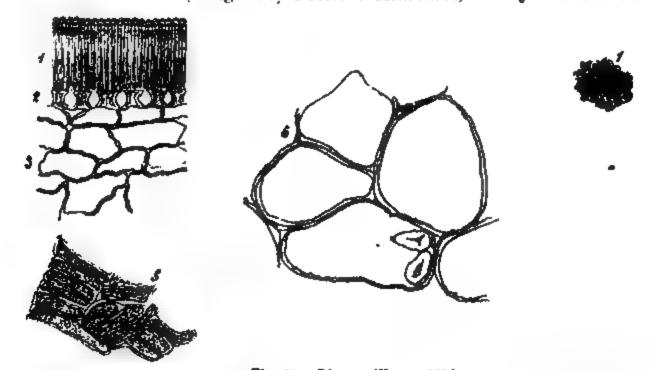


Fig. 64. Linse. (Vergr. 200.)
Querschnitt.

1 Pallisadenzellen, 2 Säulenzellen, 3 Parenchym der Samenschale
5 Oberhaut der Kotyledonen, 6 Parenchym der Kotyledonen.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Fig. 65. Linsenstärke nach Möller. Vergr. 800.

hebungen. Die Säulenzellen erscheinen in der Tangentialansicht nur 2 fach konturiert und 5- bis 6 seitig polygonal. Die Kotyledonen werden von einer aus tangential

L

gestreckten Zellen bestehenden Schicht umgeben, deren Zellwände nicht durchbohrt oder wellenförmig gebogen sind. In den Keimlappen befindet sich Stärke (Fig. 65).

Gelbe Lupine, Lupinus lutous L.

Bei der gelben Lupine zeichnen sich die mächtig entwickelten Pallisaden der Schale durch die doppelwellenförmige Biegung des basalen Teiles aus. Auch die

> derben und dabei englumigen Säulenzellen weichen insofern vom Bau der korrespondierenden Zellen der Buffbohne und Erbse ab, als sie im basalen Teil keine sehr deutliche Ausbiegung zeigen und daher in der

Fig. 66. Lupine. (Vergr. 200.)

Querschnitt der Lupine.

1 Pallisadenzeilen, 2 Säulenzeilen, 3 Parenchym der Schale, 4 Innenepithel, 5 Oberhaut der Samenlappen, 6 Parenchym der Samenlappen, a Cuticula, b Lichtlinie, c Farbstoff, d Gefässbilndel, e Proteinkörner.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes der Lupine.

Tangentialansicht nur 2 Konturen, die obere Ausbiegung und den Schaft der Säulenzeile erkennen lassen.

Die sog. Kleberschicht, welche die Keimlappen umgiebt, fällt durch die isodiametrischen und getüpfelten Zellen auf. Innerhalb der grossporigen Membranen der Samenlappen befinden sich an Stelle von Stärke nur Proteinkörner.

Sandwicke, Ylcia villosa Roth.

Die Zellen der Wicke zeichnen sich mit denen der Linse durch zarte Struktur aus; ihr Bau harmoniert mit dem der anderen Leguminosen. Die schmalen, stäbchen-





Fig. 67. Sandwicke. (Vergr. 200.)
Querschnitt.

1 Pallisadensellen, # Säulenzellen, 5 Parenchym der spre
Samenschale, a und b Lichtlinien, c Farbstoff.

ı

3

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

artigen Pallisaden lassen im Querschnitt am peripherischen Ende warzenförmige Erhöhungen, weniger deutlich eine doppelte Lichtlinie erkennen, bei den dunkel gefärbten Wicken enthalten sie einen gelbbraunen Farbstoff. In Querschnittlage fällt das breite Lumen der Säulenzellen in die Augen.

Sojabohne, Soja hispida Mönch.

Die Pallisadenschicht der Sojabohne setzt sich aus kleinen Zellen (Länge 60 µ) zusammen, welche kleiner sind als die darunter liegenden Säulenzellen. Diese sind radial ausserordentlich gestreckt und daher bei maceriertem Samen oft in der Querschnittlage sichtbar. fallen durch stark verdickte Längs- und dünne Querwände auf. Die kapitälförmige Ausstülpung an den beiden Längsenden scheint wenig ausgebildet zu sein. Im Parenchym der Keimlappen befinden sich vornehmlich Proteinkörner und Fett.

Fig. 68. Sojabohne (Querschnitt). (Vergr. 200.)

1 Pallisadenzellen, 3 Säulenzellen, 3 innere und äussere Parenchymachicht, 4 Hyaline-Streifen, 5 Oberhaut der Kotyledonen, 6 Parenchym der Kotyledonen, nach Hanausek.

Rückstände der Ölfabrikation. 1)

Von den Ölsamen und deren Rückständen, den als Futtermittel durchweg hochgeschätzten Ölkuchen sind bis jetzt nur die gangbarsten einer mikroskopischen Untersuchung unterworfen worden. Von den selteneren Rückständen der Ölsamen: Mandeln, Haselnüsse, Kürbiskerne, Tabaksamen, Kapok- etc. Samen, liegen bis jetzt für die Zwecke der Futtermittelkontrolle brauchbare mikroskopische Untersuchungen nicht vor. Insofern ist dieses Kapitel noch lückenhaft. Jedoch können für die letzteren Rückstände mikroskopische Abbildungen entbehrt werden, weil sie nur selten als Handelsfuttermittel Verwendung finden und auch kaum zur Verfälschung derselben dienen. Nötigenfalls muss man sich im gegebenen Falle mit Vergleichspräparaten von dem betreffenden natürlichen Samen Aufklärung verschaffen.

Bezüglich der Vorbereitung für die mikroskopische Untersuchung vergl. S. 254 u.f.

Leinsamen, Linum usitatissimum L.

Der Leinsamen kommt entweder als solcher bezw. im gemahlenen Zustande, oder als Leinkuchen bezw. Leinmehl nach Entfernung des Öles durch Pressen oder seltener durch chemische Extraktionsmittel in den Handel. Das Leinsamenmehl und die entfetteten Rückstände sind nicht nur wegen ihres Nährstoffgehaltes, sondern vorwiegend wegen ihrer diätetischen Wirkung, welche durch den Schleimgehalt bedingt ist, geschätzt und werden verhältnismässig viel teurer bezahlt als andere Ölsamen und deren Abfälle. Sie sind daher nicht selten den verschiedensten Verfälschungen ausgesetzt. Als Verfälschungsmittel dienen z. B. Kleie, verdorbenes Getreide- oder Futtermehl, Reismehl, Abfälle der Maisstärkefabrikation, Kakaoschalen, sonstige Ölkuchen: Erdnuss-, Bucheckern-, Ricinuskuchen etc.

Weitere Verfälschungen bestehen in der Beimengung von Mineralstoffen und Wasser als solchem bis zu $23\,^0/_0$. Der mitunter beim Anrühren von Leinkuchen bezw. Mehl auftretende Blausäuregeruch kann auf einen grösseren oder geringeren Gehalt des Leinsamens selbst an Amygdalin zurückgeführt werden.

Bei Entscheidung der Frage, ob ein Leinkuchen bezw. Mehl rein oder verfälscht ist, muss berücksichtigt werden, dass der Leinsamen fast stets mehr oder weniger natürliche Verunreinigungen enthält, welche durchweg $3-8^{\circ}/_{0}$, mitunter aber über $50^{\circ}/_{0}$ betragen.

So fand Aug. Völker an fremden Sämereien und anderen Unreinheiten in Leinsamen von Bombay $4.5\,^{\circ}/_{0}$ (gewöhnliche Ware), $1.75\,^{\circ}/_{0}$ (feinste Ware), in Lein vom schwarzen Meer (3 Proben) 12, 19 und $20\,^{\circ}/_{0}$, von Odessa $12.5\,^{\circ}/_{0}$, von Morskanski $7\,^{\circ}/_{0}$, von Petersburg beste Ware $3\,^{\circ}/_{0}$, gewöhnliche $41\,^{\circ}/_{0}$, geringere $43.5\,^{\circ}/_{0}$, schlechteste Ware $70\,^{\circ}/_{0}$, in Lein von Riga gewöhnliche Ware $35\,^{\circ}/_{0}$, gebrochene Probe $42-49.5\,^{\circ}/_{0}$ Verunreinigungen. Unter diesen Umständen findet man in den Leinkuchen bezw. -Mehlen stets mehr oder weniger fremde Bestandteile, ohne dass man gleich auf eine absichtliche Verfälschung schliessen darf. Zu den gewöhnlichen Verunreinigungen gehören die Samen von z. B. Brassica-, Sinapis-, Polygonum-Arten, Spergel, Kornrade, Spitzwegerich, auch vereinzelt Leindotter und Graminneen

¹) Dieses Kapitel ist von dem früheren Assistenten der Versuchs-Station Münster i. W., Herrn Dr. C. Böhmer ausgearbeitet, der auch, wenn nicht andere Autoren angeführt sind, die zugehörigen Abbildungen geliefert hat.

etc. Es kommt daher wesentlich auf die Art und Menge der Verunreinigungen an, ob ein Leinkuchen bezw. -Mehl als verfälscht oder als rein zu bezeichnen ist.

Für die mikroskopische Untersuchung teilt man das Mehl bezw. den gemahlenen Kuchen durch Siehen wie oben S. 254 u. f. in 2 Teile, untersucht den abgesiebten Teil auf Stärke, den gröberen Siebrückstand nach Behandeln mit Säure und Alkali auf

Querschnitt.

1 Schleimzelien, 2 Parenchymzellen,
3 Sklerenchymzellen, 4 und 5 zusammengedrückte Testaschichten, 6 Pigmentschicht,
7 Endosperm, a Intercellularräume, b Proteinkörner, c Oltropfen.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes-Fig. 69. Leinsamen. (Vergr. 200.)

fremde Schalenteile. Einige Fragmente lassen sich im Schlämmrückstand mit Hilfe der Lupe identifizieren

Unter dem Mikroskop bemerkt man (Fig. 69) in der Regel die in der Tangentialansicht polygonalen Schleimzellen (1), ferner die durch grosse Intercellularräume getrennten, kreisförmigen, radial bis auf ein spaltenförmiges Lumen zusammengepressten Parenchymzellen (2) und die gelbbraunen, dickwandigen, ineinander gekeilten faserförmigen Sklerenchymzellen (3) innig verwachsen, neben- und übereinander liegend. Die Sklerenchymzellen zeichnen sich durch ihr inniges Gefüge, ihren dunklen Inhalt, die porösen Verdickungen und den stäbchenförmigen Querschnitt aus. Ein eigentümliches Bild geben ferner die mit dem darunter liegenden Endosperm verwachsenen 4—5 seitigen Pigmentzellen. Sie enthalten einen dunkelbraunen Farbstoff und erscheinen über oder unter den polygonalen farblosen Endospermzellen wie in einem Netze liegend; ihre Wände sind von feinen Porenkanälen durchbohrt. Das parenchymatische Endosperm und die Cotyledonen enthalten zahlreiche Proteinkörner und Öltröpfchen. Stärkekörner sind nur in unreifen Samen aufzufinden. Stete Begleiter der Leinsamenrückstände sind, wie gesagt, Hederichsamen, Fragmente von Knötericharten, Kornrade, Hirtentäschchen, Leindotter, Gänsefuss und Wiesengräsern; sie sollen jedoch 2—5% vom Ganzen nicht übersteigen.

Rückstände von Raps- und Rübsensamen.

Sowohl die aus Rapssamen, Brassica Napus oleifera, und zwar die aus Winterraps, Br. Napus hiemalis und Sommerraps, Br. campestris, als auch die aus Rübsensamen, Br. Rapa oleifera gewonnenen Ölkuchen bezw. entfetteten Rückstände enthalten für gewöhnlich sehr viele natürlichen Verunreinigungen. So fand R. Heinrich in 100 kg Rapskuchen:

400	Korn	Kornrade,	Agrostemma Githago.
3680	77	Wucherblumen,	Chrysanthemum segetum.
896	77	Knöterich,	Polygonum lapathifolium.
212	77	Kornblume,	Centaurea cyanus.
92	77	Weizen,	Triticum vulgare.
240	**	Sauerampfer,	Rumex acetosa.
400	12	Melde,	Chenopodium album.
544	11	Kleeseide,	Cuscuta epithymum.
56	n	Blutkraut,	Polygonum bistorta.
124	,, m	Sherardia,	Sherardia arvensis.
40	,,	Leinsamen,	Linum usitatissimum.
36	"	Ehrenpreis,	Veronica Chamaedris.
ŏ6	,, 72	Wegebreit,	Plantago lanceolata.
80	,, 11	Valerianella und	28 Korn einer Lolium-Art.

Am häufigsten finden sich Sinapisarten und Hederichsamen (Raphanus Raphanistrum), welcher letztere vielfach absichtlich beigemengt und in letzterer Zeit sogar für sich gepresst als Raps-, Rübsen- oder unter dem einfachen Namen Ölkuchen in den Handel gebracht wird.

Wenn schon die reinen Raps- und Rübsenkuchen an sich wegen des Senfölgehaltes einen scharfen Geschmack haben, so ist dieses um so mehr bei etwaigem Gehalt an Sinapisarten der Fall — über die Bestimmung des Senföles vergl. S. 245 —. Diese Art Rückstände bewirken bald Durchfall, Verkalbung etc., bald verleihen sie der Milch einen scharfen Geschmack etc. Der häufig beigemengte Unkrautsamen des Pfennigkrautes soll der Milch einen Knoblauchgeschmack verleihen. Eine andere Verfälschung soll nach Crispo darin bestehen, dass man dunkelgefärbten Ölrückständen dieser Art durch Zusatz von Kalk wieder eine schöne grüne Farbe erteilt.

Der Nachweis der Verunreinigungen mit Senfsamen aller Art und noch mehr die Unterscheidung der einzelnen Brassicaarten ist wegen der Ähnlichkeit der anatomischen Struktur der Samen sehr schwierig, zumal man aus den gepressten oder gequetschten Rückständen kaum Samenquerschnitte herstellen kann, sondern nur mit Oberflächenansichten der Frucht- und Samenschale zu thun hat.

Zur Unterscheidung mögen die folgenden Abbildungen dienen.

Winterraps, Brassica Napus biomalis. Dill.

Die Brassicaarten besitzen einen von anderen Samen sehr verschiedenen, aber unter sich einen äusserst übereinstimmenden Bau der Zellschichten. Das Sameninnere oder die Kotyledonen bestehen vorwiegend aus isodiametrischen, zum Teil aus pallisadenartig gestreckten, mit Protein und Fetttröpfehen gefüllten, farblosen Parenchymzellen. Eine ähnliche Übereinstimmung zeigen die farblosen, die

Querschnitt.

- 1 Epidermis, 2 Parenchymschicht, 8 Stäbchenschicht, 8' dünnwandiger Teil derselben.
- 4 Farbstoffschicht, 5 äussere, 6 inners Endospermschicht.

Tangentialausichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

a Lumen der Epidermiszeilen, b Öltropfen, c Proteinkörner.

Fig. 70. Raps. (Vergr. 200.)

Keimlappen umgebenden Zellreihen (5) und (6), welche sich mit der Samenschale abheben lassen. Von beiden fällt nur die ein- bis zweireihige, aus dickwandigen, in der Tangentialansicht polygonalen Zellen bestehende, mit Proteinkörnern und Öltropfehen dicht angefüllte Kleberschicht (5) ins Auge. Die Farbstoffschicht (4) besteht aus 1 bis 3 Reihen brauner, tafelförmiger Zellen.

Zur Diagnose am geeignetsten erweist sich die braune Stäbchenschicht (3). Sie zerfällt in einen oberen, äusserst dünnwandigen und einen unteren, dickwandigen

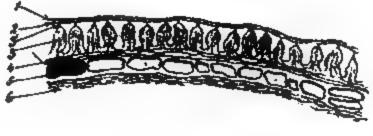
Teil. Der erstere löst sich beim Macerieren leicht von dem letzteren ab und erscheint in der Tangentialansicht als ein farbloses engmaschiges Netz; der untere besteht aus 5-6 seitigen, gelbbraunen Polygonen, die entsprechend der Lage und Länge der Stäbchen beim Raps nur von einem wenig bemerkbaren Schattennetz überzogen erscheinen. Zur näheren Orientierung muss man den Querschnitt zu Rate ziehen.

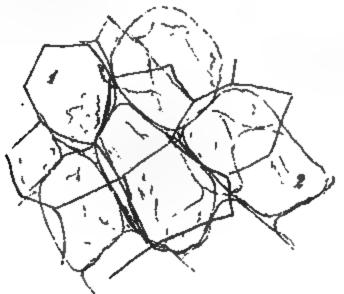
Beim Raps zeigen sich die Stäbehen im Querschnitt alle in gleicher Länge, und die Zelllumen sind zum Unterschied von anderen Brassicaarten so breit und mitunter breiter als die seitlichen Doppelwände. Beim Rübsen variiert die Länge der Stäbehen mehr oder weniger, wodurch in der Tangentialansicht ein ziemlich deutliches Schattennetz hervorgerufen wird, und gleichzeitig sind die Lumen enger als die seitlichen Doppelwandungen. Das im Querschnitt dünne Häutehen der beiden obersten Zellagen differenziert sich in eine in der Tangentialansicht aus 5-6 seitigen polygonalen Zellen bestehende Epidermis und 2-8 Reihen tangential, tafelförmig gestreckter, zartwandiger Parenchymzellen.

Sommerrübsen, Brassica Rapa annua Koch-Metzger.

Querschnitt.

1 Epidermis, 2 Parenchymschicht, 3 Stäbchenschicht, 4 Farbstoffschicht, 5 äussere, 6 innere Endospermschicht.





Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes. Fig. 71. Rübsen. (Vergr. 200.)

Die Zellstruktur des Sommerrübsens ist nahezu übereinstimmend mit derjenigen von Brassica Napus, nur die der Stäbehenschicht ist ein wenig abweichend. Die Länge der Stäbehenzellen (Fig. 71, S. 282) variiert nämlich in ziemlich regelmässigen Abständen um eine Kleinigkeit, und deshalb erscheint die Schicht in tangentialer Lage über den längeren Stäbehen wie von einem undeutlichen Schattennetz überzogen. Gleichzeitig sind die radialen Zellwände am centralen oder basalen Teil so verdickt, dass die Zelllumen nahezu verschwinden, niemals aber den Durchmesser der Doppelwandungen erreichen.

Kehlsaat, Brassica eleracea L.

Die Zellstruktur von Brassica oleracea (Fig. 72, S. 283) ist derjenigen von Brassica Napus und Rapa sehr ähnlich. Die Stäbehen sind gleich lang, der seitliche, unverdickte Teil der Zellwände sehr kurz, auf Querschnitten kaum bemerkbar; auf denselben sind charakteristisch die hohen, in Wasser stark aufquellenden Epidermiszellen.

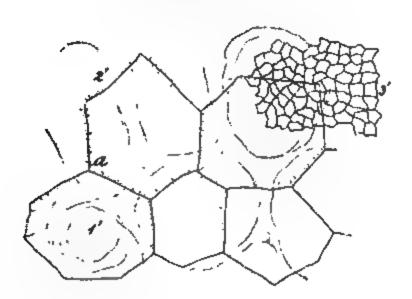
Man kann die Kohl-, Senf- und Hederichsamen zum Zwecke der Identifizierung in folgende 3 Gruppen einteilen:

I. Gruppe. Keine Maschenzeichnung, Lumen der Stäbchen durch schwarze Striche markiert.

Ackersenf (Sinapis arvensis); vergl. unter "Unkrautsamen" Fig. 106, S. 308.

Querschnitt der Kohlssat.

1 Epidermis, 2 Parenchym, 8' dünnwandiger Teil der Stäbehen, 3 Stäbehenschicht, 4' Zwischenschicht, 4 Farbstoffschicht, 5 äussere, 6 innere Endospermachicht.



Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes. Fig. 72. Kohlsaat. (Vergr. 200.)

II. Gruppe. Keine, oder doch keine deutlich geschlossene Maschenzeichnung,. Lumen der Stäbchenzellen durchsichtig.

Raps (Brassica Napus oleifera).

Kohl (" oleracea).

Gelber indischer Raps (Brassica glauca).

Rübsen (Brassica rapa oleifera).

Brauner indischer Raps (Brassica dichotoma),

Weisser Senf (Sinapis alba); vergl. Fig. 108, S. 310.

III. Gruppe. Sehr scharf ausgeprägte Maschenzeichnung. Lumen der Zellen nur innerhalb der muldenförmigen Maschen durchsichtig.

Schwarzer Senf (Brassica nigra); vergl. Fig. 107, S. 309. Hederich (Raphanus Raphanistrum); vergl. Fig. 105, S. 308. Punktierter indischer Raps (Brassica ramosa).

- O. Burghardt¹) benutzt im Querschnitt vorwiegend folgende 3 Schichten zur Unterscheidung der einzelnen Sinapis- und Brassicaarten:
 - 1. Die Epidermis, Schleimschicht oder Schleimepidermis.
- 2. Die inhaltsleeren Grosszellen (vergl. Parenchymschicht 2 Fig. 107 und 108 bei weissem und schwarzem Senf), die bei einigen Sinapis- und Brassicaarten zwischen Schicht No. 1 und 3 zwischengelagert sind.
 - 3. Sklereidenschicht oder Stäbchenschicht 3 (Fig. 107 und 108) etc.

Da aber Querschnitte nur bei den ganzen Samen gewonnen werden können, nicht aber oder kaum aus den gepulverten Ölsamenrückständen, so möge auf diese Abhandlung nur verwiesen werden.

Erdnuss, Arachis hypogaea L.

Die Erdnusskuchen werden jetzt meist nur aus dem enthülsten Samen gewonnen. Vereinzelt gelangen aber noch Bruchstücke von der Hülse (Fruchtkapsel) mit in die Pressrückstände, und kann man diese an den langgestreckten holzigen Zellen leicht erkennen. Nicht selten enthalten die Erdnusskuchen grössere Mengen Haare von den Pressbeuteln und sind derartige Ölkuchen mit Recht bei den Landwirten weniger beliebt, weil sie leicht zu Verstopfungen und Zusammenballungen im Darm Veranlassung geben können. Aus dem Grunde werden entweder die mittelst Wollpressbeuteln aus den besseren Sorten Erdnüssen gewonnenen Kuchen oder das zerkleinerte und gesiebte Mehl vorgezogen.

Die Erdnüsse werden kalt und warm gepresst. Die warmgepressten Kuchen haben infolge des durch die Wärme bedingten Zerfallens der rötlichen Schalen häufig einen rötlichen Schein.

Als beste Erdnüsse gelten die aus dem nördlichen Senegambien (Rufisque, Kapor, Galam), als von mittlerer Beschaffenheit die hiervon südlicher bis zu den Bissagos-Inseln gewachsenen (Gambia, Kazamanze, Buma), als von geringerer Beschaffenheit die von der Sierra-Leona-Küste (Lagos).

Mitunter werden ganze Wagenladungen von Erdnussrückständen — besonders solche aus Marseille — von den Tieren verweigert; sie sind dann meistens aus verdorbenen, nicht sortierten Nüssen gewonnen. Cohn und Eidam erkannten unter den Mikroorganismen der Erdnusskuchen:

- 1. Einen gelben, nicht in Europa vorkommenden Aspergillus, der dem Aspergillus flavus nahe steht, welcher in Japan auch auf dem Reis vorkommt. Dieser Aspergillus erscheint, wenn man das Erdnusskuchenmehl mit verhältnismässig recht wenig Wasser anrührt, so massenhaft, dass er nach 48—60 Stunden eine vollständig gelbe Decke bildet.
- 2. Einen schwarzen Aspergillus (vielleicht Aspergillus niger), der in Form von einzelnen Flecken zwischen dem vorigen auftritt. Rührt man das Mehl mit etwas Wasser an und hält es feuchter als vorhin unter 1, so bilden sich an den trocknen Stellen nur die eben genannten Pilze, dagegen an den feuchteren ein dichter Rasen von
- 3. einem dem Mucor stolonifer (auch Rhinopus nigricans) ähnlichen Pilz, dessen Sporen mitunter schon in dem ursprünglichen Mehl aufgefunden werden können.
 - 4. Mehrere andere Mucorarten in geringerer Menge, so Mucor circinellus u. a.

¹⁾ Journ. f. Landwirtschaft 1894, Bd. 42, S. 125.

Unter den Spaltpilzen konnten Cohn und Eidam Bakterium und Mikrokokkus mit Sicherheit bestimmen.

Anacker berichtet über einen Fall, wo die Verfütterung von Erdnusskuchen Kolikanfälle mit Diarrböen zur Folge hatte. Diese Erdnusskuchen sollen neben

1 2 3

Querschnitt durch die Sameuschale.

g A

A

O

O

A

Stärke.

Querschnitt durch den Keimisppen.

(Mit Wasser gekocht.)

Tangentialansichten zu den ent sprechenden Nummern des Querschnittes.

1 Epidermis, 2 Geiässbündelschichten, 3 innere Schalenoberhaut. 4 Keimlappen. f Poren, g Stärke.

h Ol, i Eiweisskörner. A Stärkekorner, 1a Steinzellen mit rotbraunem Farbstoff, b Gefässbändel mit Spiralen.

Fig. 78. Erdnuss. (Vergr. 200.)

Pilzen Ricinus- und Krotonöl enthalten haben. Ausser mit Ricinus hat man Verfälschungen mit Reismehl. Sonnenblumensamenkuchen und Sägemehl festgestellt.

Erdnussrückstände verraten sich leicht durch die Epidermiszellen der Schale (1a Fig. 73), welche den Samen lose umgiebt und infolge ihrer zarten und spröden

Beschaffenheit auch in den Rückständen geschälter Nüsse in grosser Menge vorkommt. Es sind mit der Spitze nach dem Sameninnern gerichtete Pyramidenzellen, deren in der Tangentialansicht sichtbare Basis meist 6 seitige Polygone bildet.



18/3C

(Mit Kalilauge gekocht). Parenchymatische Mittelschicht der Samenschale.

Ĵ



Fig. 74. Erdnuss. Langgestreckte isolierte Zellen der Fruchtkapsel der Erdnuss nach Benecke.

Tangentialansicht der inneren Oberhaut der Samenschale.

Dieselben sind eigentümlich kammartig porös verdickt und führen zwischen den Lücken einen rotbraunen Farbstoff. Beim Macerieren löst sich die Epidermis leicht von dem darunter liegenden, von zahlreichen Spiralen durchzogenen, gelben Schwammparenchym (2) ab. Den Abschluss der Schale nach innen bildet ein farbloses, hyalines Häutchen (3). Das Parenchym der Keimlappen zeichnet sich durch seinen Gehalt an runden, der Cerealienstärke ähnlichen Stärkekörnern aus, die natürlich mit Jodlösung Blaufärbung erzeugen.

Baumwollesamen, Gessypium herbaceum L.

Das Baumwollsaatmehl wird meistens aus den amerikanischen Presskuchen von enthülsten Baumwollsamen) durch Zerkleinern und Sieben gewonnen; hierdurch werden ziemlich sämtliche Schalenreste und die Baumwolle entfernt, welche den Presskuchen noch anhaften. Immerhin gelangen viele Bruchstücke der Samenschale mit in das Mehl, welche mikroskopisch leicht erkannt werden können.

Fig. 75. Baumwollesamen. (Vergr. 200.)

Querschnitt. 1 Basis der Baumwollhaare, 2 Gefässbündelschicht, 3 Kubische Zelleu. 4 Pallisadenzellen

4a (Fig. 76) Pallisadenzellen von der Samenperipherie aus. 4 b (Fig. 76) Pallisadenzellen vom Samencentrum aus gesehen. 5 Testaschicht, 6 Braune Eiwelssschicht, a Gefässbündelstrang mit Spiralgefässen,

b Harzdrüse, c (Fig. 76) Athemböhle, d (Fig. 76) Baumwollhaare.

Nur der ägyptische Baumwollsamen, welcher sich leicht von der locker anhaftenden Baumwolle befreien lässt, wird vereinzelt in Deutschland nicht entschält, sondern mit der Schale gepresst.

Das Baumwollsaatmehl ist wegen seines hohen Protein- und Fettgehaltes leicht dem Verderben ausgesetzt und werden demselben nicht selten nachteilige und tödliche Wirkungen zugeschrieben; diese machen sich besonders bei trächtigen Kühen, bei welchen nach dessen Verfütterung Verkalben auftritt, und bei Jungvieh geltend.

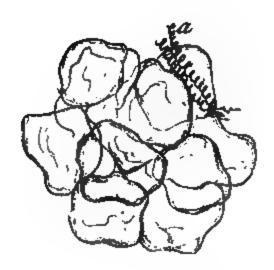
Es ist aber noch nicht ausgemacht, ob der Baumwollsamen je nach Art der Gewinnung oder Verarbeitung einen den Lupinenalkaloiden ähnlichen, specifisch giftigen Stoff enthält, oder ob sich bei fehlerhafter Aufbewahrung der Samen bezw. der Pressrückstände unter dem Einfluss von Mikroorganismen specifisch giftige Stoffe bilden, welche diese Wirkung äussern.

4

Jedenfalls müssen die Pressrückstände mit einer gewissen Vorsicht verfüttert werden; man soll sie nicht an trächtiges Vieh, ferner nur in anfänglich mässigen, allmählich steigernden Gaben und trocken verfüttern.

Die Prüfung des Baumwollsaatmehles auf Mikroorganismen, Schimmel etc. geschieht wie sonst nach S 233.

Die anatomische Struktur des Samens erhellt aus vorsteher und folgenden Zeichnungen.



2 und 3

40

(Mit Kalilauge gekocht.)

Fig. 76. Baumwollesamen. (Vergr. 200.) Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes,

J

Auch in den Futtermitteln aus geschälten Baumwollsamen befinden sich zahlreiche Schalenreste, deren Haarschicht und Pallisadenzellen unter dem Mikroskop sofort in die Augen fallen. Die gelblichen, gegen Macerationsflüssigkeiten äusserst resistenten keulenförmigen Haarzellen (1 und d Fig. 76) sind deutlich geschichtet, mit dunkelbraunem Inhalt gefüllt und erscheinen, durch Macerationsmittel aufgehellt, in der Tangentialansicht polygonal, zuweilen im Kreise um einen gemeinsamen

Mittelpunkt, die Atemhöhle, gruppiert. Mit ihnen innig verwachsen findet man die schwarzbraune Gefässbündelschicht (2) und darunter die farblosen bezw. geiblichen Kubenzellen (3). Die säulenförmigen Pallisaden liegen nach der Maceration bündelweise nebeneinander und zeichnen sich durch starken Glanz, starke Verdickung des dünneren Endes und die gelben Punkte in $\frac{\pi}{8}$ ihrer Höhe, wo ein spaltenförmiges Lumen sichtbar wird, aus. Auch im Gewebe der Kotyledonen befinden sich charakteristische Bestandteile. Zwischen den polygonalen, an der Innenfläche der Keimlappen gestreckten Parenchymzellen liegen dunkle, schon mit der Lupe erkennbare Harzdrüsen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe auflösen.

Sesameamen, Sesamum indicum L.

1:

1; 1

Fig. 77. Sesamsamen.

Tangentialansichten. (Vergr. 200.)

1 a. Tangentialansicht der Epidermiszellen des weissen, 1b des schwarzen Sesam, bei c. Proteinkörner und Drüsen. Calciumoxalat führend.

Querschnitt. (Vergr. 200.)

1 Mit braunem bezw schwarzem Farbstoff gefüllte Epidermiszellen, 2 u. 5 darunter liegendes farbloses Parenchym, 4 mit Proteinkörnern und Fett angefülltes, dickwandiges Parenchym des Endosperms, bei d gequoilen, 5 zartwandiges Parenchym der Keimlappen, bei e kubische, bei f prismatische Zellen.

Die in Deutschland gangbaren Sesamkuchen werden durchweg aus dem weissen Sesamsamen, Sesamum indicum, gewonnen, die braunvioletten bis schwärzlichen Sesamsamen. Sesamum orientale, finden nur vereinzelte Verwendung: die Presskuchen der letzteren gelten nicht so nahrhaft und sind nicht so gesucht, als die der ersteren Samen.

Die Sesamkuchen werden mitunter mit Mohnkuchen verfälscht, indem man die beiden Samen gemischt presst, um so einerseits dem als Speiseöl geschätzten Mohnöl das minderwertige Sesamöl, andererseits den gesuchteren Sesamkuchen die weniger beliebten Mohnkuchen beizumischen. Auch Raps- und Ricinuskuchen sind vereinzelt in den Sesamkuchen gefunden worden.

Sehr häufig indes finden sich in den Sesamkuchen zahlreiche Schimmelsporen, Bacillen und Stäbchenbakterien.

In den Samenschalen ist viel oxalsaures Calcium abgelagert, welchem letzteren unter Umständen ungünstige Eigenschaften für die Fütterung zugeschrieben werden.

Keimlappen und Endosperm des Sesam bestehen aus einem wenig charakteristischen Parenchym farbloser, teils zusammengepresster, teils kubischer, teils prismatischer Zellen. In Samenrückständen lässt sich daher nur die Epidermis zur Diagnose verwerten. Dieselbe charakterisiert sich in der Tangentialansicht durch die kugelförmigen, aus Körnchen oder konzentrisch strahlig geordneten Säulen von oxalsaurem Calcium bestehenden Einlagerungen der 5—6 seitigen Zellen, deren zart poröse Membrane bei dem schwarzen Sesam von einem schwarzbraunen Inhalt umkleidet sind. Die Einlagerungen treten erst nach der Behandlung mit sehr verdünnter Natronlauge deutlich hervor; sie müssen auf Zusatz von verdünnter Salzsäure, aber nicht von konzentrierter Essigsäure verschwinden.

Palmkerne, Elaeis guineensis Jacq.

Die Palmkernkuchen werden aus den Kernen der Steinfrucht der afrikanischen Ölpalme, Elaeis guineensis, und der schwarzsamigen Ölpalme, El. melanococca, gewonnen; die den Samenkern umhüllende Steinschale B (Fig. 78, S. 291) macht ungefähr $^4/_5$ vom Gesamtgewicht der Frucht aus; sie ist sehr holzfaserreich (ca. $70\,^0/_0$) und proteinarm $(3\,^0/_0)$; eine Vermischung der Pressrückstände des Kernes mit der Steinschale wird sich daher schon durch eine Bestimmung der Holzfaser zu erkennen geben, welche bei reinem Palmkernkuchen bezw. -Mehl nur $18-23\,^0/_0$ beträgt.

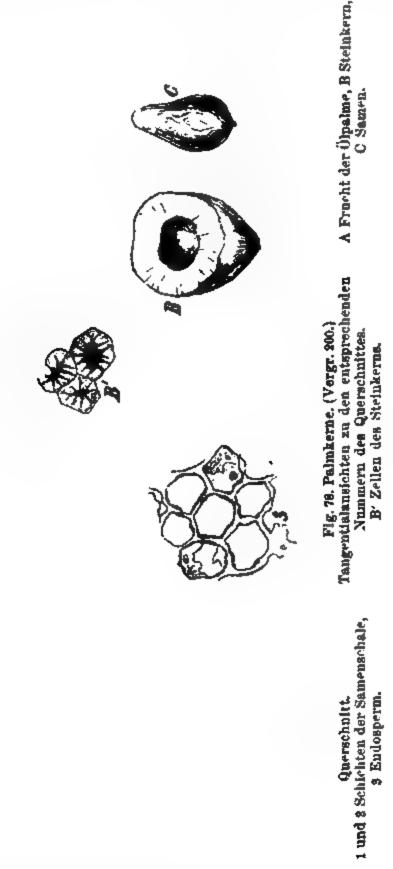
Dasselbe wird der Fall sein bei einer Vermischung mit den Abfällen der Steinnussfabrikation (der Steinschale der Frucht von Phytelephas macrocarpa, auch vegetabilisches Elfenbein genannt); auch diese Steinschale enthält neben wenig Fett $(1-2^{0}/_{0})$ wenig Protein $(4-5^{0}/_{0})$ und viel Holzfaser $(70-75^{0}/_{0})$, wenngleich manche Analysen an letzterer viel weniger ergaben.

Die Palmkerne werden teils durch Pressen, teils durch chemische Extraktionsmittel entfettet; erstere Rückstände enthalten 7—11 $^0/_0$ Fett, letztere nur 2—4 $^0/_0$; das Fett der letzteren Rückstände soll leichter ranzig werden, als das der Pressrückstände.

Die Palmkerne haben nebenstehende anatomische Struktur. (Fig. 78, S. 291.)

In allen Palmkernfuttermitteln trifft man die äusserst widerstandsfähigen, porös verdickten, dunkelbraunen Steinzellen B' der den Kern umhüllenden Steinschale an; sie bewirken im Verein mit den farblosen, mit dunkelbraunem Inhalt gefüllten Zellen (2) des Samens die Färbung der dunkeln Partikel, die man mit blossem Auge in allen Palmkernmehlen findet. Ihr Vorkommen in Gesellschaft mit den braungelben, getüpfelten, tangential gestreckten Zellen (1) lässt auf die Gegenwart von Rückständen der Palmkerne oder Kokosnüsse schliessen. Genauere Entscheidung hierüber bringt die Struktur des Endosperms. Das Gewebe desselben besteht aus knotig verdickten, 5 μ dicken, prismatischen, unter der Samen-

schale isodiametrischen Parenchymzellen, in denen man bei starker Vergrösserung deutliche Tüpfel beobachten kann; sie schliessen viel Protein und Fett ein, Fett-krystalle sind nur mit Schwierigkeit aufzufinden.



Kokoanuss, Cocos nucifera L.

Die in allen Küstengebieten der Tropen, auf den Inseln des stillen Oceans etc. kultivierte Kokospalme liefert die Kokosfaser, das zu Speisezwecken verwendete Kokosfett und die Rückstände der Fettgewinnung, auch Koprakuchen genannt, welche letztere besonders als Milchviehfutter geschätzt werden. Verfälschungen dieser Rückstände sind wegen der leichten Erkennung bis jetzt kaum beobachtet, jedoch wird das Fett derselben leicht ranzig.

Die Zellstruktur der Kokosnuss (Fig. 80) korrespondiert mit derjenigen der Palmkerne (Fig. 78). Die Endospermzellen besitzen nur 3 μ dicke Zell-

Fig. 79. Kokosnuss.

a Aussere Fruchthaut, b Fruchtsleisch-Faserschicht, è innere Fruchtschale (Steinkern), d Samen, e Endosperm des Samens, f Höhlung (in der frischen Frucht mit Kokosmilch).

wände und enthalten zwischen zahlreichen Proteinkörpern Bündel von Fettsäurekrystallen.

2

Tangentialansichten.

Fig. 80. Kokosnusa, (Vergr. 800.)

Querschnitt.

Tangentialansicht der Samenschale.

1 und 2 Schichten der Samenschale, 3 Endosperm, c Steinzellen.

Mohnsamen, Papaver somniferum L.

Da der Mohnsamen in mehreren Varietäten von verschiedenen Farbenschattierungen (weiss, schwarz, grau, blau oder gelb etc.) angebaut wird, so kommen auch dementsprechend verschiedenartig aussehende Mohnkuchen in den Handel, vor-

wiegend weisse, schwärzliche und blaugraue Ölkuchen. Die weissen Sorten sind z. Z. bei uns die gewöhnlichen. Da die Mohnkuchen, besonders die aus türkischer

Querschnitt.
1—4 Samenschale, 5 und 6 Parenchym von Endosperm und Embryo.
1 Epideralis, 2 Keilzellen, 3 poröses Parenchym, 4 Farbstoffschicht. a Übereinander geschobene Zeilen der Farbstoffschicht, b Leisten.



Tangentialausichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes. Fig. 81. Mohnsamen. (Vergr. 200.)

und indischer Saat, mehr oder weniger narkotische (einschläfernde) Wirkungen aussern, werden sie vorsichtshalber nur an Mastvieh verfüttert. Sie stehen wegen

geringer Nachfrage meistens billig im Preise; es kommen daher Verfälschungen derselben kaum vor. Dagegen sind sie, besonders wenn sie weither versandt werden, häufig stark verschimmelt.

Die anatomische Struktur des Samens ist folgende:

Über tafelförmigen, mit kornigem Inhalt gefüllten Epidermiszellen treten leistenförmige Erhebungen hervor, welche sich in geschlängelten Linien zu quadratischen Figuren vereinigen und die feine Äderung des Mohnsamens bewirken (M in Fig. 81) Eine zweite Schicht wird von langgestreckten, farblosen oder braunen, fest ineinander gekeilten Zellen gebildet. Quer zu denselben liegen poröse, in der Tangentialansicht kahnförmig gestaltete Parenchymzellen. Eine vierte Schicht wird von netzig porösen, bei den dunklen Samenvarietäten mit braunrotem Farbstoff gefüllten, polygonalen Tafelzellen gebildet, welche hier und da übereinander greifen und daselbst in der Tangentialansicht das Aussehen einer mehrreihigen Schicht besitzen.

Die polyedrischen Zellen des Samenkerns sind mit Fett und Proteinkörnern gefüllt.

Seanenblumenkerne, Helianthus annuus L.

Die Pressrückstände der Kerne der Sonnenblume oder Sonnenrose (Helianthus annuus L.) sind meistens sehr dicht und daher sehr haltbar. Sie geben mit kochen-

dem Wasser eine schleimige ölige Masse, welche die diätetische Wirkung des Leinsamenschleimes besitzen soll; nach Dammann sollen sie mitunter Opium-ähnliche Alkaloide enthalten, welche betäubend wirken.

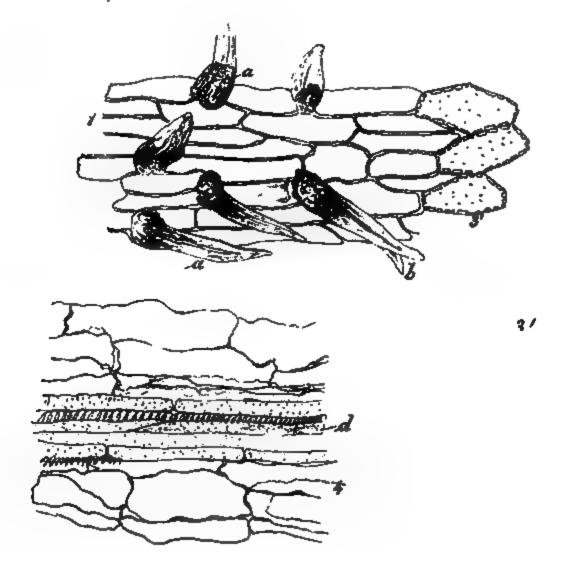


Fig. 88. Sonnenblumenkerne. (Vergr. 200.)

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

No. 5 und 6 Schichten der Samenschale, e Gefässblindel derselben, 7 polygonale Endospermzellen.

l

Die Zellstruktur ähnelt sehr derjenigen der Madia- und Nigersamen. Die Fruchtschale der Sonnenblumenkerne erkennt man an der farbigen, mit zahlreichen einzelligen, gewöhnlich zu Paaren nebeneinander stehenden Haaren besetzten Epidermis. Im porösen Parenchym (2) befindet sich ein pechartiger Farbstoff, durch welchen in der Tangentialansicht die Sklerenchymbändel schildpattähnlich hervorleuchten.

Im Innenparenchym lagern Bast- und Holzzellen, sowie Spiralgefässe führende Gefässbündel.

∮--2 -- Handelt es sich um fruchtschalenfreie Rückstände, so lassen sich dieselben an dem von Spiralgefässhündeln (e) durchsetzten Schwammparenchym (5 und 6) erkennen.

3

Hanfsamen, Cannabis sativa L.

56

Die Hanfsamen pflegen vor dem Pressen mehr oder weniger stark geröstet zu werden, wodurch sie ein dunkles, mitunter verkohltes Aussehen annehmen. Auch sind sie leichter und mehr als andere Ölkuchen dem Verschimmeln ausgesetzt. Vielleicht verursachen sie vorwiegend wegen ihrer schimmeligen Beschaffenheit Durchfälle, Abortus, schlechten Buttergeschmack etc.

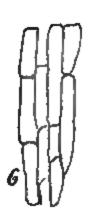
Fig. 84. Hanfsamen. Querschnitt. (Vergr. 200.)

1 Epidermis
2 Gefässbündelschicht
3 Pallisaden
4, 5 und 6 darunter liegende Schichten der Samenschale und des Endo-

sperms.

Die Hanfsamenrückstände besitzen in den Zellschichten 1, 2, 3 und 4 charakteristische Merkmale. Die Oberhaut besteht aus gebuchtet sternförmigen, mehr oder weniger stark verdickten,

, ,





Hanfsamen (H).

Fig. 85.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes. (Vergr. 200.)

farblosen, hornartig erhärteten Zellen, die von zahlreichen feinen Poren durchsetzt sind und mit ihren Ausbuchtungen polypenartig ineinander greifen. Auf brer Unterseite liegen in einem chlorophyllhaltigen Parenchym zahlreiche Spiralgefässbündel, welche die feine, mit blossem Auge bemerkbare Äderung der Schale bewirken (H in Fig. 85). Die Pallisaden (3) sind im Querschnitt knotig verdickt, zeigen deutliche Schichtung und erscheinen in der Oberfächenansicht nach genügender Maceration sternförmig mit kreisrundem Lumen; ihre zahnförmigen Ausbuchtungen greifen kammradartig ineinander. Ganz ähnliche Zellen besitzen gewisse Knötericharten und andere Samen, man muss deshalb zur Diagnose auch die chlorophyllhaltigen, porösen Zellen (4) der Samenschale zu Rate ziehen, welche in der Tangentialansicht reihenweise nebeneinander liegen und zahnförmig begrenzt sind.

Nigersamen, Guizetia eleifera L.

Fruchtschale,

Samenschale.

Endosperm.

Querschnitt. (Vergr. 200.)

1—4 Fruchtschale, 4 und 5 Samenachale, 6 und 7 Endospermschichten. a Violettroter, b schwarzbrauner Farbstoff.





Tangentialausichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes. Fig. 86. Nigersamen. (Vergr. 200.)

Die Pressrückstände des Niger- oder Ramtillasamens gleichen äusserlich alten Raps- oder Rübsenkuchen, mit denen sie auch gleiche chemische Zusammensetzung besitzen. Zur Unterscheidung können jedoch die lamellenartigen violett-schwarzen Teile der Samenschale dienen, welche auch in den Presskuchen auffallen. Die Nigerkuchen werden bei uns bis jetzt nur vereinzelt zur Verfütterung verwendet.

Die Zellschichten des Nigersamens besitzen unter den gebräuchlichen Sämereien nur Ähnlichkeit mit denen der Madie- und Sonnenblumensamen. Dem Nigersamen eigentümlich sind die haarlosen, tangential in der Längsrichtung desselben gestreckten, mit violettrotem oder rötlich-gelbem Farbstoff gefüllten Epidermiszellen, welche sich scharf von den gleichnamigen porösen Zellen der Madiefruchtschale unterscheiden. Die Sklerenchymbündel der 3. Schicht setzen sich aus äusserst englumigen Zellen zusammen und geben der Fruchtschale unter dem Farbstoff der darüber liegenden Parenchymzellen in der Tangentialansicht ein schildpattähnliches Aussehen. In fruchtschalenfreien Rückständen lassen sich die Nigersamen durch die rosenkranzförmig verdickten Zellen (4) der Samenschale identifizieren, welche in der Tangentialansicht ein gebuchtet sternförmiges Aussehen besitzen und in der Regel im Verein mit den meist 4 zeitigen tafelförmigen Plasmazellen (6) des Endosperms zu sehen sind.

Ölmadie, Madia sativa L.

Fruchtschale.

Samenschale. Endosperm.

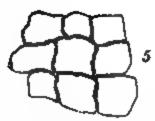
Querechnitt. (Vergr. 200.)

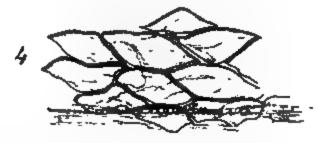
1 Epidermis, 2 Parenchym, 3 Sklerenchym, 3 Markstrahlen ähnlich verlaufendes poröses Parenchym

4 Zellen der Samenschale, 2 Farbetoff.



3





Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnitten. Fig. 87. Ühmadie. (Vergr. 200.)

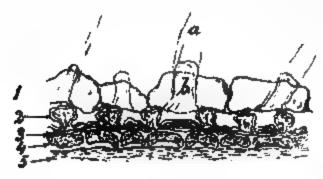
Die Pressrückstände der in Chile und Kalifornien einheimischen Ölmadie, die Madiekuchen, kommen bei uns nur ganz vereinzelt im Handel vor. Die Pflanze,

welche versuchsweise auch in Deutschland kultiviert worden ist, hat eine drüsigklebrige Beschaffenheit, riecht unangenehm und gilt im grünen Zustande als giftig.

Unter charakteristischen, leeren, rosenkranzförmig verdickten Epidermiszellen liegen mehrere Reihen ähnlicher Parenchymzellen, von welchen die unteren einen dunklen Farbstoff enthalten. Durch denselben leuchten in Tangentialansichten bei macerierten Präparaten die verdickten Zellen der Sklerenchymbündel hindurch. Das darunter liegende Parenchym ist von kleinen Gefässbündeln durchzogen

Ein mehrschichtiges Parenchym, im peripherischen Teil des Samens, aus Tafelzellen bestehend, bildet die Samenschale. Im Endosperm liegen radial zusammengedrückte, protein- und fetthaltige Tafelzellen.

Leindettersamen, Camelina sativa L.



۲

Querschnitt.

Epidermis, 3 Stäbchenschicht, 3 Farbstoffschicht,
 äussere, 5 innere Endospermschicht, a schlauchförmige Quellung der Epidermis, b kegelförmige Innenmembran derselben.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes. Fig. 88. Leindottersamen. (Vergr. 200.)

Leindotterkuchen kommen wegen des geringen Anbaues des Leindotters nur spärlich im Handel vor: man sagt ihnen nach, dass sie Abortus bewirken, der Milch und Butter einen Beigeschmack verleihen und von den Tieren ungern gefressen werden. Es kann sein, dass sie diese Eigenschaften einer Beimengung von gewissen Unkrautsamen verdanken.

Leindotter wird wegen seiner schleimgebenden Epidermiszellen auch zur Verfälschung des Leinsamens verwendet, von dem er mikroskopisch jedoch sehr leicht durch die langen, schlauchförmigen Aufquellungen der das Lumen dieser Zellen umgebenden Membranen zu unterscheiden ist. Ferner sind charakteristisch die nied-

Fig. 89. Candlenuss. Querschnitt (in Kallhydrat). (Vergr. 200.) I Leistenförmig verdickte Zellen, 1 zusammengedrücktes Farenchym, 2 netzförmig verdickte Kugelzellen, 3 Gefässbündelschicht, 4 Endosperm

rigen, braunen, in der Tangentialansicht rähmehenartigen Zellen der sogenannten Stäbehenschicht (2) Fig. 88, S. 299, welche häufig in der Mitte kugelige Schwellungen zeigen. Die Plasmazellen (4) sind farblos, mit Fett und Proteinkörnern gefüllt.

Kressensamen unterscheidet sich vom Leindotter durch die verkehrt stiefelförmigen Ausstülpungen der in Wasser aufquellenden Epidermis, im Innern der Ausstülpung fehlt die scharf begrenzte, kegelförmige Membran.

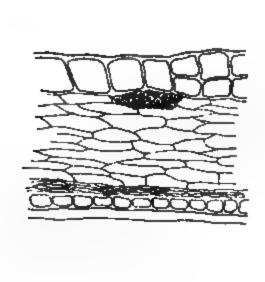
Candlenuss, Aleurites trileba Forst.

(Siehe Fig. 89, S. 300.)

Die Rückstände der Candlenuss oder Bankulnuss, der fleischigen Kapselfrucht von Aleurites tribola, welche kalt (zu Speiseöl) und warm (zu Brennöl etc.) gepresst wird, kommen bei uns nur vereinzelt im Handel vor. Da das Öl purgierende Wirkungen besitzt, so ist von den Pressrückständen vielleicht das Gleiche anzunehmen.

Candlenussrückstände werden aus geschälten Nüssen hergestellt, jedoch dürsten darin wie in den Palmkern- und Kokosnusskuchen auch Reste der den Kern umgebenden Steinschale vorkommen. Dieselbe ist etwa 3-4 mal dicker als die darunter liegenden Schichten und besteht aus steinharten, schmalen, radial gestellten Pallisaden mit leistenförmigen Verdickungen. In dem Parenchym der Samenschale heben sich die grossen, netzförmig durchbohrten Kugelzellen mit Drüsen von Calciumoxalat bervor. Zwischen ihnen und den polyedrischen, mit Proteinkörnern, Fett und Krystalloiden gefüllten Zellen (4) liegt ein zusammengepresstes, Gefüssbündel führendes Parenchym.

Buchnuss, Fagus silvatica L.



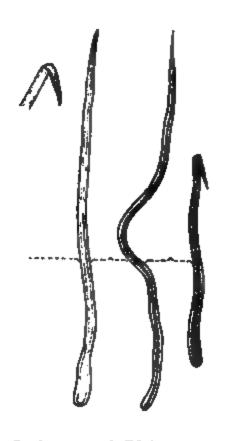


Fig. 90. Samenschale der Buchnuss nach Pfister. (Vergr. 290.)

Fig. 91. Haare der Buchnuss nach Pflster. (Vergr. 770.)

In Bucheckern-reichen Jahren werden die Bucheckern ausser als Kaffee-Surrogat auch zur Ölgewinnung und die Rückstände hiervon zur Fütterung verwendet. Dieselben gelten zwar für Pferde, Maultiere und Esel als schädlich, sind aber in sonst gutem Zustande, besonders die Kuchen von geschälten Bucheckern, für Rinder, Schafe und Schweine unschädlich.

In dem anatomischen Bau der Buchnuss ist, abgesehen von der Fruchtschale, von diagnostischem Werte die Samenschale. Auf dieser treten an einzelnen Stellen Büschel von langen, dünnwandigen Haaren auf, die oft bandartig zusammengefallen sind und Stauchungen zeigen; auch kommen kurze, borstige Haare an den Kanten der Samen vor (Fig. 91). Nach aussen hin schliesst die Samenschale mit einer einzelligen Schicht tafelförmiger, ziemlich grosser Zellen mit gelblichem Inhalt und verkorkten Wänden (Fig. 90) ab. Nach innen folgt parenchymatisches Gewebe. in welchem Gefässbündelendigungen verlaufen. Diesem folgt weiter eine Schicht tafelförmiger Zellen mit stark lichtbrechenden, porös verdickten Wänden. Das sich hieran anschliessende Kotyledonengewebe wird rings von einer einzelligen Schicht kleiner Zellen umgeben und besteht im übrigen aus dünnwandigem Pallisaden-Parenchym, welches neben Fett und Eiweiss geringe Mengen Stärke führt.

Anis, Pimpiuelia Anisum L.

Die vom ätherischen Öl befreiten Destillationsrückstände der Früchte (Spalt-

0

und Teilfrüchte) der Anispflanze (Pimpinella
Anisum L.) werden sowohl
für sich allein oder im
Gemenge mit anderen
Futtermitteln zur Fütterung verwendet.

Wie für alle Umbelliferenfrüchte, so sind auch für die Anisfrüchte

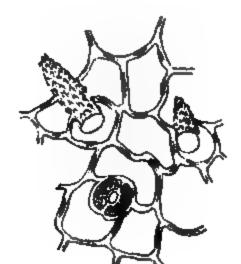


Fig. 92. Anis. Striemen (o) bedeckt von quergestrecktem Parenchym der Fruchtschale (ep), rechts das Endothel der Striemen sichtbar, nach Möller.

Fig. 98. Äussere Oberhaut in der Flächenansicht, nach Möller.

charakteristisch die in der Fruchtwand verlaufenden Ölstriemen (o Fig. 92) und das Endosperm. Für Pimpinella kommt noch als besonders charakteristisch hinzu, dass die Epidermiszellen sehr häufig zu kleinen, einzelligen, warzigen Härchen ausgewachsen sind (Fig. 93). In der der Epidermis folgenden Parenchym-

ep--

schicht, dem Mesokarp, verlaufen vertikal und zwar unter den Rippen (iefässbündel, unter den Thälchen die Ölstriemen. Letztere sind bei Pimpinella Anisum in grosser Anzahl vorhanden, jedoch nicht sehr weitlumig. Dieselben anastomosieren zuweilen und sind von einem beson-

deren Bekleidungsgewebe, dem Endothel, umgeben (Fig. 93).

Nach innen schliesst die Fruchtwand mit einer einzelligen Schicht auffallend grosslumiger Zellen als Innenepidermis (Fig. 94) ab.

Fig. 94. Janenepidermia von Anis.

Walnuss, Juglans regia L.

Die Kerne der Schalenfrucht des Walnussbaumes (Juglans regia L) dienen

mitunter ebenfalls zur Gewinnung des Öles und die Pressrückstände zur Fütterung. Letztere enthalten bittere Extraktivstoffe und eignen sich nicht zur Verfütterung an Milchvieh und an Muttertiere.

Besonders charakteristisch für die Walnuss ist die Testa des Samens, welche nach aussen hin mit einer einzelligen, epidermalen Schicht abschliesst, nach Art einer den Pflanzenkörper bedeckenden Epidermis. Dieselbe führt ebenso wie diese, wenn auch nicht in so reichem Masse, Spaltöffnungen mit verdickten Schliesszellen (Fig. 97). Dieser epidermalen Schicht folgt Schwammparenchym, in welchem Gefassbündelendigungen fast stets zu

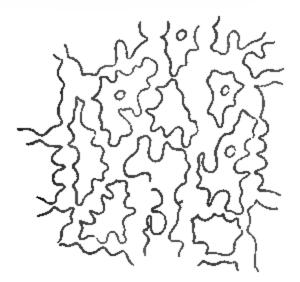


Fig. 26. Schicht tafelförmiger Zellen nach Pflater. (Vergr. 440.)

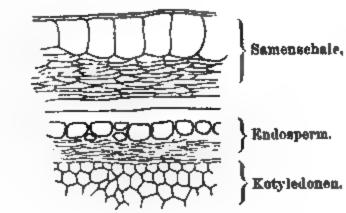


Fig. 95. Querschnitt der Walnuss nach Pfister. Vergr. 200.

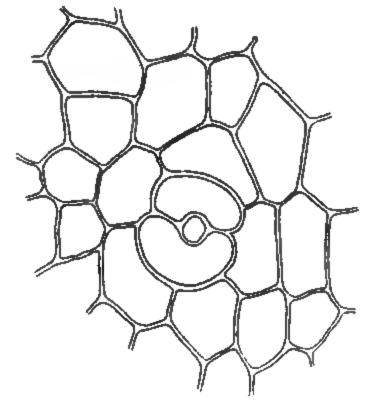


Fig. 97. Epidermis mit Spaitöffnungen, deren Schillesszellen verdickt sind, nach Pfister (Vergr. 140.)

erkennen sind. Den weitaus grössten Teil des Gewebes nimmt der Keim ein, dessen mächtige Kotyledonen aus dünnwandigen, kleinen Zellen bestehen. Letztere führen Fett und Eiweiss, aber keine Stärke.

Fenchel, Foculculum officinale All.

Die von ätherischem Öl befreiten Rückstände vom Fenchel werden wie die von Anis (vergl. S. 802) verwendet.

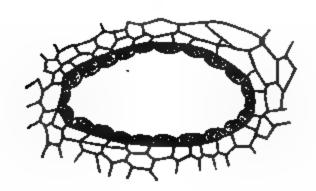


Fig. 98. Querschnitt durch eine Vitta, nach Tschirely.

Fig. 99. Zellen aus der Fruchtschale nach Tachirch.

Fig. 100. Schematische Darstellung von mit Netzleistenverdickungen, innerer Oberhaut und Fruchtwandparenchym in Verbindung.

Hig. 101. Innere Oberhaut der Fruchtschale, nach Möller.

Fig. 102. Änssere Oberhaut mit Spaltöffnungen, nach Möller.

Im Gegensatz zu Pimpinella anisum durchzieht unter jedem Thälchen das Mesokarp nur ein grosser, elliptischer Ölgang (Fig. 98).

Die Epidermis zeigt nichts auffallendes: sie ist einschichtig: Haarbildungen kommen nicht vor.

Das Parenchym des Mesokarps ist nicht überall von gleichmässiger Beschaffenheit. Das um die Ölgänge gelegene ist zartwandig und tiefbraun gefärbt, während
das die Gefässbündel einschliessende Parenchym derbwandig und farblos ist. Dasselbe ist durch ungewöhnlich breite Poren ausgezeichnet, welche in der Nähe der
Gefässbündel so nahe aneinander gerückt sind, dass die Zellen fast netzartig verdickt erscheinen (Fig. 99). Ferner ist für eine Differentialdiagnose die innere Oberhaut der Fruchtschale von grossem Werte (Fig 101). Charakteristisch für gemahlenen Fenchel ist noch das sich darbietende Bild gitterförmiger Gewebspartien, die
dadurch entstehen, dass Gewebsteile des Fruchtwandparenchyms mit der innern Oberhaut in Verbindung geblieben sind (Fig. 100).

Kümmel, Carum Carvi.

Für Kümmel, Carum Carvi, der in ähnlicher Weise wie Anis und Fenchel Verwendung findet, lassen sich ähnlich scharf ausgeprägte, durchgreifende Unterscheidungsmerkmale in der Struktur der Frucht nicht angeben, welche in zerkleinertem Zustande eine sichere Bestimmung zuliessen

Olivenkerne, Olea europaea L.

Die pflaumenartige Frucht des Ölbaumes, Olea europaea, enthält in ihrem Fruchtfleische das Öl, welches als Speiseöl die weitgehendste Verwendung findet.



Fig. 103. Gewebselemente des Olivenkerns nach Möller (Vergr. 160.) m Steinzellen aus der mittleren Schicht der Steinschale, a Faserzellen, welche die Gefässbündel begleiten, i Innere Steinzellen, darunter das Endothel en, p Zellen aus dem Fruchtdeisch, ep Oberhaut der Samenschale mit durchschimmerndem, braunem Parenchym, en Aussenschicht des Endosperm, E Gewebe der Keimblätter, e Embryonalgewebe, sp Spiroiden aus der Samenhaut.

Die Pressrückstände der Olivenkerne, welche nicht selten den Gewürzpulvern, namentlich dem Pfeffer, zum Zweck der Verfälschung beigemengt werden, kommen auch wohl als Futtermittel entweder als solches oder im Gemisch mit andern in den Handel.

Die äussere Umbüllung der Olivenkerne besteht aus einer Steinschale mit anhaftenden Teilen des Fruchtfleisches, welches, mit der Steinschale verwachsen, sich nicht glatt von dieser ablösen lässt. Im Innern ist die Steinschale bekleidet

mit einer Membran aus zarthäutigen Zellen, welche in Wasser farblos und undeutlich geschichtet, in Alkalien und Säuren gelb gefärbt erscheinen.

Da die Steinschale stets in grösserer oder geringerer Menge in den Pressrückständen vorhanden ist und ihre Zellen am wenigsten die Gestalt verändern, bilden dieselben ein wertvolles Kennzeichen beim Nachweis der Olivenkerne.

Die Hauptmasse der Steinschale besteht aus kurzen, mannigfach gestalteten. von zahlreichen Porenkanälen durchzogenen Steinzellen.

An der Innenseite sind die Zellen gestreckt, flach und wenig verdickt.

Ricinussamen, Ricinus communis L.



Querschnitt. (Vergr. 150.)

1 Samenschale mit Pallisaden, 2 Samenhaut fehlt,

8 Samenkern - Endosperm.

Parenchym des Samenkernes (8). (Vergr. 38. Nach dem Behandeln mit Äther und Alkohol, a Spiralgeffese der Samenhaut.



Fig. 104. Richnesamen. Isolierte langgestreckte Zellen der Samenschale (1) nach Behandeln mit Äther und Kalilange. (Vergr. 150.) (Vergr. 350.)

Die Samen des Ricinus finden wegen ihrer abführenden und die Verdauungswerkzeuge reizenden Wirkung als Futtermittel keine Verwendung.

Dieselben bestehen aus $24\,^{\circ}/_{0}$ Schale und $76\,^{\circ}/_{0}$ Kern; letzterer enthält 45 bis $60\,^{\circ}/_{0}$ fettes Öl, Ricinin und einen glykosidähnlichen Körper, welcher ähnlich dem Amygdalin in Berührung mit Wasser die Entstehung eines widrig riechenden, giftigen Körpers von noch unbestimmter Natur veranlasst.

Die durch Pressen bis auf $10\,^{\rm o}/_{\rm o}$ vom Öl befreiten Samen enthalten noch diejenigen Stoffe, welche die drastisch giftige Wirkung des Samens bedingen; denn man beobachtete, dass nach dem Verfüttern von ricinushaltigen Kraftfuttermitteln an Kühe sämtliche Individuen unter den Erscheinungen der Appetitlosigkeit, Versagen der Milch, Diarrhöe, vollständiger Apathie, gestörtem Bewusstsein und Krämpfen erkrankten.

Die Verfütterung von Ricinuspresskuchen führt nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen zu den schlimmsten Folgen und sollte verboten werden. Mitunter werden dieselben im gepressten Zustande als Ölkuchen vorwiegend aus Südrussland angeboten und steht zu erwarten, dass sie entweder als solche oder mit anderen Ölkuchen vermischt Verwendung finden.

Die Presskuchen von ungeschältem Ricinussamen sehen dunkelschwarz wie Nigerkuchen aus.

Das Zellgewebe der Ricinussamen zeichnet sich durch die radialgestellten Pallisaden der Schale aus (vergl. Querschnitt 1), unter denen ein parenchymatisches, von zahlreichen derben Spiralgefässen durchsetztes Gewebe liegt.

Nach dem Behandeln der Pressrückstände des Ricinus mit Salpetersäure und Kalilauge fallen besonders die langgestreckten, stark verdickten, im basalen Teil schmalen Zellen der Samenschale auf.

Dieselben sind verhältnismässig lose miteinander verbunden, so dass sie in dem mikroskopischen Präparat zum Teil einzeln oder in Bündeln auftreten. Bei stärkerer Vergrösserung erkennt man in den kolbig verdickten Enden ein sehr schmales Lumen und eine fein gezackte Begrenzung des oberen Teiles.

Unkrautsamen. 1)

Gewisse Unkrautsämereien sind stete Begleiter der Cerealienabfälle und derjenigen Rückstände der Ölfabrikation, welche aus so kleinen Samen gewonnen werden, dass die Unkrautsamen nur mit grosser Mühe daraus zu entfernen sind. Wir geben daher nachstehend aus der grossen Anzahl Unkrautsamen die Merkmale einiger weniger, welchen man in den Futtermitteln am häufigsten begegnet.

Hederichsamen, Raphanus Raphanistrum L.

Der Hederichsamen wird nicht selten, für sich allein gepresst, unter dem Namen "Öl- oder Raps- oder Rübsenkuchen" in den Handel gebracht. In den echten Sorten der letzteren, ferner im Leinkuchen bezw. Leinmehl findet er sich fast stets als natürliche Beimengung. Die anatomische Struktur des Samens stimmt im allgemeinen mit derjenigen der Senfsamen überein. Diese Unkrautsamen lassen sich mikroskopisch kaum voneinander und schwer von den

20*

¹) Auch dieses Kapitel ist zum grössten Teile von Dr. C. Böhmer, früherem Assistenten der Versuchs-Station Münster i. W., bearbeitet, der auch, wo nichts anderes angegeben ist, die Abbildungen dazu angefertigt hat.

Brassica-Arten unterscheiden. Am charakteristischsten zur Unterscheidung ist die in Fig. 105 unter (C) dargestellte Flächenansicht der Stäbehenschicht mit ihrem sehr kleinen Lumen.

a Oberhaut mit einer gequolienen Zelle a', b darunter liegende, tafelförmige Zellen mit Intercellularräumen b', c wellenförmig verlaufende Stäbehenschicht, deren peripherisches, äusseres Ende sehr lang und dünnwandig ist, sich daher, wie in Fig. B bei b angedeutet, von dem unteren loslösst, d darunter liegende, gelbfarbige Tafelzellen, e Endospermschicht mit darunter liegenden, zartwandigen Parenchymzellen f (mit den übrigen Brassica-Samen kongruent). C die Tangentialansicht der Stäbchenschicht ist sehr deutlich netzformig, Zellen mit sehr kleinem, infolge seitlicher Beschattung schwarz erscheinendem Lumen, und im macerierten Futterbrei, infolge seitlicher Verschiebung des oberen, dünnwandigen Teiles, oft nur undeutlich erkennbar. An dem kleinen Lumen dieser Zellen unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Maschenzeichnung kann der Hederichsamen noch am besten von den ähnlichen der Sinspis- und Brassica - Arten unterschieden werden.

A Querschnitt.

B

C

Fig. 105. Hederichsamen. (Vergr. 200.) B und C Tangentialansichten zu den 3 peripherischen Schichten.

Ackersenf, Sinapis arrensis L.



5

Querschnitt. Tangentialansicht der Stäbchenschicht.
Fig. 106. Ackersenf. (Vergr. 200.)
1 -4 Samenschale, 1 Epidermis mit einer aufgequollenen Zelle a. 2 Parenchym, 3 Stäbchenschicht,
4 Farbstoffschicht, 5 äussere, 6 innere Endospermschicht.

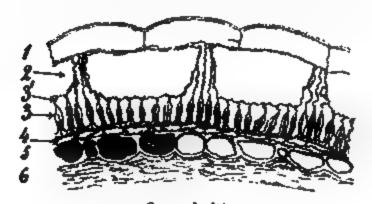
Die Senfsamen gehören sämtlich wegen des darin enthaltenen ätherischen Seufols zu den für landwirtschaftliche Nutztiere schädlichen Samen. Die vom Senföl

grösstenteils befreiten Pressrückstände sind nicht so schädlich, und werden die sog Senfkuchen vereinzelt als Futtermittel angeboten. Viel Senfsamen enthaltende Ölsamen-Rückstände sollen aber stets mit grösster Vorsicht verfüttert und womöglich zur Entfernung des Senföles vorher einige Zeit mit lauwarmem Wasser erwärmt und dann gekocht werden.

Der Samen des Ackersenses zeichnet sich vor dem der Brassicaarten durch die hohen, taselsörmig aneinander gereihten Epidermiszellen aus. Zur Identifizierung dienen die kleinen, radial pseilspitzenartig gestreckten Stäbchen. Ihre Höhendissernz fällt im Verhältnis zur Länge nicht ins Auge; man bemerkt deshalb auch kein Schattennetz. Insolge der centralen Verdickung der seitlichen Zellwände sind die Lumina undurchsichtig und heben sich in der Tangentialansicht als schwarze Striche hervor, welche von den braunen Zellwänden wie von den Fäden eines kleinmaschigen Netzes umgeben werden.

Schwarzer Senf, Brasslea nigra Koch (Sinaple nigra L.)

Über den braunschwarzen Stäbchenzellen bemerkt man in der Tangentialansicht eine ausgeprägte, grosse Maschenzeichnung, veranlasst durch die zwischen die zartwandigen, grossen Parenchymzellen (2) (Fig 107, S. 309) radial hineinragenden, fadenförmigen Verlängerungen der Stäbchen. Das Bild kann nur zu



1—4 Samenschale. 1 Epidermis, 2 Parenchym, 3 Stäbchenschicht, 4 Farbstoffschicht, 5 äussere, 6 innere Endospermschicht.

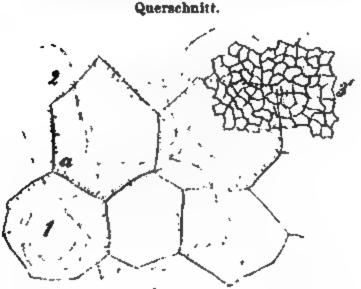


Fig. 107 Schwarzer Senf. (Vergr. 200.)

Tangentialansicht zu den entsprechenden Nummern Tangentialansicht der Stäbehenschicht des Querschnittes.

Verwechselungen des schwarzen Senfs mit russischem Senf (Sinapis juncea) oder mit Hederich (Raphanus Raphanistrum), allenfalls auch mit Rübsen führen. Russischer Senf ist aber an der helleren Färbung der Stäbchen kenntlich. Der Unterschied der übrigen Sämereien lässt sich nur am Querschnitt feststellen. Der Hederich enthält über den Stäbchen eine 2 reihige Schicht dickwandiger Parenchym-

zellen, der schwarze Senf nur eine Reihe dünnwandiger, nahezu kubischer Zellen: beim Rübsen fehlen unter anderem die langen fadenförmigen Verlängerungen der Stähchen.

Die 5-6 seitigen hohen Tafelzellen der Epidermis sind wie diejenigen des weissen Senfs und Hederichs mit zarten Porenkanälen versehen.

Weisser Senf, Sinapis alba L.

Stäbchen im Gegensatz zu denen aller anderen Brassica- und Sinapisarten farblos oder schwach gelblich gefärbt, nur im unteren Drittel bis zur halben Höhe verdickt, von da ab in Gestalt geschlängelter Fäden in die kollenchymatisch verdickten

1 Epidermis (a gequollene Zelle), 2 Parenchymschicht, 3 Stäbehenschicht, 4 Endodermis, 5 und 8 Endospermschichten.

Querachnitt.

Fig. 108. Weisser Senf. (Vergr. 200.)
Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnitts.

Zellen (2 Fig. 108) verlaufend. Die niedergedrückten Fäden verdecken bei schwacher Aufschliessung in der Tangentialansicht die Lumina der farblosen Zellen und lassen keine Maschenzeichnung erkennen; erst nach genügender Aufhellung durch längeres Kochen mit Säuren und Alkalien tritt die Maschenzeichnung zwar schwach aber deutlich hervor Epidermiszellen im Querschnitt quadratisch, geschichtet, in Wasser hoch aufquellend, mit spaltenförmigem Lumen, in der Tangentialansicht 5—6 seitig polygonal

O. Burghardt¹) hat die anatomische Struktur verschiedener anderer seltener Senfarten beschrieben.

Journ. f. Landwirtschaft 1894, Bd. 42, S 125.

Kernrade, Agrostemma Githago L.

Der Samen der Kornrade enthält ein vorwiegend in den Samenschalen vorkommendes, drastisch wirkendes Alkaloid, das "Agrostemmin" und ferner eine örtlich scharf wirkende giftige Substanz, das "Githagin", ein dem Saponin ähnliches Glykosid. Die Nachweisung dieses Unkrautsamens in Futtermitteln ist daher häufig von Belang.

Die Rade kommt vorwiegend in Weizen- und Roggenkleie vor, worin sie sich mitunter makroskopisch durch ihre schwarzen, nierenförmig kugeligen Schalen verrät; unter der Lupe bemerkt man auf denselben reihenweis die in schneckenförmigen Windungen angeordnete Höckerchen. Dieselben bilden die schwarzbraune Epidermis

Tangentialansicht der Oberhaut (1).



Fig. 109. Kornrade. Querschnitt. (Vergr. 200.)

1 Oberhant, A und A' Höcker, a Wärzchen auf denselben, b Schichtung, 3 und 8 Parenchymschichten,
4 Stärkezellen, 5 Stärkekörner.

der Samenschale, auf deren Oberfläche man unter dem Mikroskop zahllose Wärzchen erkennt. Auf Tangential- und Querschnitten sind die Höcker durch ihre der gebuchteten wellenförmigen Umgrenzung parallel verlaufende Schichtung charakterisiert.

Unter mehreren Schichten eines radial zusammengepressten Parenchyms liegen eigentümlich spindelförmige Stärkekörper, welche durch Druck in zahliose, rundlich eckige 1 µ grosse Stärkekörnehen zerfallen.

Vogelmiere, Stellaria media L.

Die seesternförmigen Epidermiszellen sind typisch für eine grosse Anzahl Samen der Pflanzen aus der Familie der Nelkengewächse.

Die braune Epidermis der Stellaria media wird von zahlreichen, scharf umgrenzten Warzen bedeckt. Unter der Schale liegen polyedrische, mit winzig kleinen Stärkekörnchen gefüllte Zellen.

> Querschnitt. 1 Epidermis, 2 und 3 Parenchymschichten, 4 Stärkezellen.

> > Tangentialansicht der Epidermis

Fig. 110. Vogelmlere. (Vergr. 200.)

Wegerich, Plantago lanceolata L.

Den Wegerich findet man in den Rückständen kleiner Ölsamen (Raps-, Leinkuchen etc.) und in der Kleie. Er ist infolge der hornigen, in Wasser aufquellenden Epidermis fast unverdaulich und zeichnet sich durch die kleinen porösen, stark verdickten und hornartig erhärteten Endospermzellen mit den darüber lagernden, einen braunen Inhalt führenden Tafelzellen aus.

Querschnitt (In Kalihydrat gequollen).
1 Epidermis, 2 Parenchymschicht,
5 Farbstoffschicht, 4 Endosperm.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Fig. 111. Wegerich. (Vergr. 200.)

Gemeiner Sauerampfer, Rumex acetosa L.

Die kleinen, glänzenden, 3 kantigen Samen des Sauerampfers erhalten ihre Festigkeit durch die hornartig erhärteten, in der Tangentialansicht sternförmig gebuchteten Epidermiszellen. Sie liegen unter einer glänzenden Cuticula und über grossen, stark aufquellenden, mit braunrotem Farbstoff gefüllten Parenchymzellen.

Die polygonalen, mitunter etwas abgerundeten Stärkekörnchen zeichnen sich durch Kernhöhlen aus und besitzen Ähnlichkeit mit denen des Buchweizens und der Hirse, können auch mit Reis- und Haferstärke und der Stärke verschiedener Unkrautsamen verwechselt werden.



Querschnitt.

- 1 Cuticula, 2 Epidermis, 8 Farbstoffschicht,
- 4 Parenchym der Samenschale, 5 Kleberzellen.
- 6 stärkehaltiges Parenchym, 7 Stärkekörner.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummmern des Querschnittes.

Fig. 113. Sauerampfer. (Vergr. 200.)

Ampferblätteriger Knöterich, Polygonum lapathifolium L.

Die zur Auffindung von Polygonum lapathifolium charakteristischen Gewebselemente sind die den Samen abschliessende Pallisadenschicht und das sich an diese an-

schliessende parenchymatische Gewebe. Die Zellen der Pallisadenschicht (Fig. 113) sind ungemein verdickt, die die einzelnen Zellen trennende Membram ist nicht mehr zu erkennen, das Lumen ist sehr eng, nimmt aber nach dem Innern hin beständig zu und zeigt nach den Seiten hin meist Ausstülpungen Der Tangentialschnitt hierzu (Fig. 115) grebt ein entsprechendes Bild; die Zell-Membran wird deutlicher bei Behandlung mit Natronlauge.

Das sich anschliessende parenchymatische Gewebe ist dunkel gefärbt und führt Inhalt: die Tangentialansicht desselben ist durch die wellig verlaufende Membran der Zellen recht charakteristisch (Fig. 114).

 $m{A}$

Fig. 113. Querschnitt. (Vergr. 200.) A Pallisadenschicht, B Parenchym.

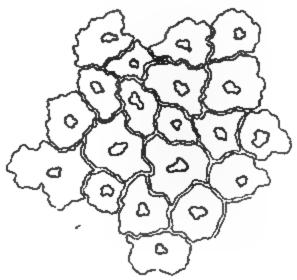


Fig. 114. Tangentialschnitt zu B Parenchym. Fig. 115. Tangentialschnitt zu A Pallisadenschicht.

Hirtentäschehen, Capsella bursa pastoris L.

Der Samen des Hirtentäschchens kommt besonders häufig im Lein- und Rapskuchen vor. Man erkennt ihn an den gallertartig aufquellenden, in der Tangentialansicht reihenweis nebeneinander liegenden, nahezu quadratischen Epidermiszellen, unter welchen

f j

Querschnitt.

1 Epidermis, 2 Parenchymschicht, 3 sog. Stäbehenschicht, 4 Farbetoffschicht,

5 äussere, 6 innere Endospermschicht, a Lumen der Epidermiesellen.

Tangentialausichten zu den enteprechenden Nummern des Querschnittes.

Fig. 116. Hirtentäschehen. (Vergr. 200.)

das darunter liegende, dünnwandige Parenchym und eine Schicht gelbbrauner, lückenlos aneinander gefügter Tafelzellen hervorleuchtet. Die letzteren entsprechen den Stäbchen der Brassica-Arten und erscheinen im Querschnitt des Samens mit seitlich emporgehobenen Rändern.

Die gequollenen Lumina der Epidermiszellen ragen auf Querschnitten schornsteinartig empor.

Feld-Pfennigkraut, Thlaspi arvense L.

Querschnitt.

1 Epidermis, 2 Parenchymschicht, 3 Stäbehenschicht, 4 und 5 Farbstoffschicht, 6 Plasmazellen, a leistenförmige Erhebungen, b Intercellularräume.

Fig. 117. Feld-Pfennigkraut. (Vergr. 200.)
Taugentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

1

Vorkommen wie bei Hirtentäschehen.

Der Samen des Feld-Pfennigkrautes charakterisiert sich durch den wellenförmigen Verlauf der Stäbchenschicht, indem absatzweise die langen Stäbchen in paralleler Richtung allmählich in kürzere übergehen und nach dem Zurückgang auf halbe Länge wieder längere folgen. Durch die langen, dunkelbraun gefärbten Stäbchen entstehen die leistenförmigen Erhebungen, welche in der Tangentialansicht die dunklen Linien hervorrufen. In den zwischen denselben liegenden Rillen treten die dickwandigen, englumigen Zellen in polygonaler Begrenzung deutlich hervor. Auf Querschnitten besitzen dieselben infolge ihrer Rundung am peripherischen Ende und der farbigen Schattierung ein pfauenfederähnliches Aussehen. Zwischen den radial etwas zusammengedrückten Plasmazellen bemerkt man deutliche Intercellularräume.

Windenknöterich, Polygonum cenvelvalus L.

Die Knötericharten bilden einen steten Begleiter des Leinmehls und kommen auch oft im Rapskuchen und in der Kleie vor.

Sie zeichnen sich makroskopisch durch die roten bis braunschwarzen, glänzenden, schildförmigen Fruchtschalen aus, welche zu dreien, um den Samen gefügt, die

3 kantigen Früchtchen bilden. Ihre Härte verdanken dieselben den radial gestellten, in der Tangential-

I	Í	ansicht sternförmigen Pallisaden. Dieselben stehen bei dem ampfer- blättrigen Knöterich säu- lenförmig um ein weites
	2	Lumen Bei dem Winden- knöterich sind sie käulen-
	_	Knoterich sind sie Kadien-
П	3	
	4	
	5	
	6	I'
	7	

Querschnitt.

I Fruchtschaie, II Samonschale,

Rpidermis, a Farbstoff, b Warzen
auf der Epidermis, 1' Tangentialschnitt durch die Epidermiszellen,

und 8 farb- und gerbstoffhaltiges
Parenchym, 6 Kieberzellen,

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

1

7 Stärkezellen. Fig. 118. Windenknöterich. (Vergr. 200.)

förmig entwickelt und auf der Schalenoberfläche von zahlreichen Warzen bedeckt. Die Stärkezellen führen dicht aneinander gepresste, und daher polyedrische, mit centraler Höhlung versehene Stärkekörnchen.

Krosse, Lepidium sativum L.

Der Kressensamen zeichnet sich durch 2 sehr charakteristische Zellschichten aus. Die farblosen, in der Tangentialansicht 6 seitig polygonalen Epidermiszellen

quellen nämlich in Wasser und selbst in nahezu absolutem Alkohol ausserordentlich leicht auf, wobei die innere, das Lumen umgebende Membran saugrüsselartig hervortritt. Die rotbraunen Stäbchen umkleiden wie diejenigen des Leindotters rähmchenartig die Zelllumina.

VIII C

1

Querschuftt durch den Samen.

1 Epidermis, 2 Parenchymschicht, 3 Stäbch:
4 sog. Pigmentschicht, 5 äussere, 6 inne
Endospermschicht, b gequoliene äussere, a,
d Innere Membran.

Tangentialansichten zu den entaprechenden Nummern des Querschnittes.)

Fig. 119, Kresse. (Vergr. 200.)

Wachtelweisen, Malampyrum arvense L.

Die Samen des Wachtelweizens, eines auf manchen Feldern sehr lästigen Unkrautes, können ihrer geringen Grösse wegen bei einer sorgfältigen Reinigung des

Querschnitt durch den Samen.

Tangentialansicht der Oberhaut des Wachtelweizens.

Fig. 120. Wachtelweizen nach Möller. (Vergr. 180.)

Getreides entweder gar nicht oder doch nur vereinzelt in die Mahlprodukte geraten. Die sehr harte und widerstandsfähige Beschaffenheit der Samenschale, aus welcher ein grosser Teil der Samensubstanz besteht, schliesst die Möglichkeit einer Verunreinigung des Mehles durch Wachtelweizen fast ganz aus.

In den Futterabfällen, welche Bestandteile des Wachtelweizens enthalten können, erkennt man dieselben an den radial gestellten, in der Tangentialansicht 5—6 seitigen Pallisadenzellen und den darunter liegenden stark porös verdickten, regelmässig 5—6 seitigen, mit Eiweiss und Fett gefüllten Zellen der Schale.

Ackerspörgel, Spergula arvensis L.

Die Bestandteile des Samens vom Ackerspörgel kommen nicht selten als Verunreinigung in den Mehlen, Kraftfuttermitteln, besonders dem Leinkuchen oder - Mehl vor.

(Vergr. 115.) Fig. 121. (Vergr. 830.) Samenhülle des Acker-Spörgels mit keulenförmigem Gebilde der Reidermis nach Benecke.

Der Ackerspörgel verrät sich leicht in einem Mehl oder Futtermittel, welches mit Säure und Alkali behandelt sein muss, durch seine sternförmig fest ineinander gefügten Oberhautzellen denen einzelne keulenförmige Gebilde aufgesetzt sind. Zuweilen sind diese Trichome abgefallen und erscheinen dann in ihrer eigentümlichen Form frei in dem Präparat.

Steinnuss, Phytelephas macrocarpa R. und P.

Die Abfälle bei der Fabrikation der Knöpfe aus Steinnuss (Phytelephas macrocarpa R. und P.) werden sowohl für sich allein in den Handel gebracht, als auch besonders zur Verfälschung von Kleien und Futtermehlen verwendet. Ihr Futterwert ist gleich Null.

7

Fig. 122 Querschuitt durch die Steinnuss nach Möller. S die Samenschale, E das Endosperm aus ungemein verdickten, porösen Zellen mit wenig Inhalt. Fig. 125.
Zellen der Samenschale der Steinnuss.
(Vergr. 160.)
sp. eine kleine Spiroide aus den die Samen
umspinnenden Gefüssbäudeln.

Äusserst charakteristisch für die Steinnuss sind die aussergewöhnlich stark verdickten Zellen des den weitaus grössten Teil des Samens einnehmenden Endosperms; diese Zellen sind farblos gestreckt und gleichmässig verdickt; die Membranen sind von eigentümlichen, am Grunde knopfartig erweiterten Poren durchsetzt (Fig. 122, S. 317). Die Samenschale, die jedoch im Vergleich zu der grossen Masse des Endosperms nur einen geringen Bruchteil der Steinnuss ausmacht, besteht nur aus sklerotisch verdickten Elementen von verschiedener Form und Grösse; besonders charakteristisch sind die ungleich verdickten Faserzellen.

Sagemehl.

Als eine Verfälschung gröbster Art, die hier und da in den Kraftfuttermitteln beobachtet wird, muss der Zusatz von Sägemehl bezeichnet werden. Der Nachweis



Fig. 124. Elemente des Nadelholzes nach Möller. (Vergr. 180.) t Tracheiden, p Holzparenchym, m (oben) Markstrahlen der Föhre, m (unten) Markstrahlen der Fichte.

derartiger Holzbestandteile bietet keine Schwierigkeit; dieselben können selbst schon mit blossem Auge oder besser mit der Lupe an den gelben Pünktchen erkannt werden, wenn man etwas der gepulverten Substanz in einen Tropfen Kalilauge legt. Untersucht man diese Objekte mittelst des Mikroskopes, so lässt sich mit Sicherheit aussagen, ob sie in der That Holzbestandteile sind, sogar ob sie einem Laub- oder Nadelholz angehören.

Fig. 124 bringt die Elemente des Nadelholzes zur Anschauung, wie dieselben im mikroskopischen Präparat beobachtet werden.

Der Holzkörper besteht zum grössten Teil aus Tracheiden und Markstrahlenzellen, während Parenchymgewebe seltener angetroffen wird.

Die Tracheiden, lange spindelförmige, ansehnlich verdickte, an den Enden geschlossene Zellen, sind bei den Nadelhölzern dadurch charakterisiert, dass sie an zwei gegenüberliegenden Seiten eine, selten zwei Reihen grosser behöfter Tüpfel tragen. Da die Nadelhölzer zum weitaus überwiegenden Teil aus Tracheiden bestehen, von denen man stets Bruchstücke mit den äusserst charakteristischen Tüpfeln antreffen wird, so ist der Nachweis von Nadelholz ein verhältnismässig leichter.

Die Markstrahlen sind daran erkenntlich, dass sich die grossen Tracheiden im rechten Winkel kreuzen, die Fragmente daher ein gegittertes Relief zeigen.

Der Bau ihrer Zellen und die Anordnung in den Markstrahlen ist für bestimmte Gruppen der Nadelhölzer oft verschieden, so dass man nach ihnen die Holzart bestimmen kann. So z. B. erkennt man die Föhrenarten (Pinus) an den zackig verdickten und fensterartig getüpfelten Markstrahlenzellen; die Fichte (Picea) an den Tracheiden, welche die sonst aus Parenchym bestehende Markstrahlenfläche oben und unten abschliessen. Die Markstrahlenzellen der Tanne (Abies) bestehen dagegen nur aus Parenchymgewebe.

Dieselben Bestandteile wie beim Nadelholz finden sich auch im Laubholze (Fig. 125); dazu kommt aber noch ein weiteres Formelement, welches gerade die Hauptmasse ausmacht, nämlich die Holzfaser im engeren Sinne oder das Libriform.

Die Erkennung der Holzfaserzellen, welche als sehr lange, stark verdickte Fasern erscheinen, deren Wand von spärlichen, schief gestellten Spalten durchsetzt ist, bildet kein charakteristisches Merkmal, da viele andere Pflanzen ganz ähnliche Elemente besitzen.



I

Fig. 126. Elemente des Laubholzes nach Möller. (Vergr. 160.) p Holzparenchym, m Markstrahlenzellen, l Libriform- oder Holzfasern, g Gefässe.

Wie für Nadelholz, so sind auch zur Erkennung der Laubhölzer die Tracheiden die entscheidenden Elemente. Dieselben sind dicht besetzt mit kleinen behöften Tüpfeln mit rundlichen, elliptischen, oft auch polygonalen Konturen.

Die Zellen der Markstrahlen und das Parenchym sind in Bezug auf ihre Menge, Gestaltung und Verteilung für manche Laubhölzer wohl charakteristisch.

Im allgemeinen kann man indes behaupten, dass mit dem Alter der Bäume die Zellen in ihren Formen so sehr wechseln, dass eine sichere Unterscheidung der Art viel schwieriger als bei den Nadelhölzern ist.

Fleischfuttermehl.

Das Fleischfuttermehl besteht aus den getrockneten und gemahlenen Rückständen von der Fleischextrakt-Fabrikation.

Nach dem Behandeln mit verdünnten Säuren und Natronlauge erscheinen die Fleischteilchen als Gruppen von lose zusammenhängenden Fasern, oder es bleiben undurchsichtige, dickere Stückehen, welche aber bei schwachem Druck so gelockert werden, dass dieselben ein Bild liefern, wie es A in Fig. 126 zur Auschauung bringt.

A Fig. 126. B

Muskelfasern aus Fleischfuttermehl
nach Behandeln mit Säuren und Natronlauge. nach alieiniger Behandlung mit Säuren.
(Vergr. 120.) (Vergr. 300.)

Charakteristischer erscheinen diese Fasern, wenn man das zu prüfende Mehl nur mit Salz- oder Salpetersäure behandelt. Es erscheinen alsdann die einzelnen Fasern durch feine Querstreifung schraffiert, wie es B in Fig. 126 darstellt.

Stärkemehl darf in einem Fleischfuttermehl natürlich nicht vorhanden sein.

Die in den Futtermitteln vorkommenden schädlichen Pilze.

Kartoffelpilz, Phytophthora infestans.

Aus der Reihe der Fadenpilze ist hier der zur Familie der Peronosporaceen gehörende Kartoffelpilz als ein der Landwirtschaft höchst gefährlicher Schmarotzer zu nennen.

Zumeist im Juli und August bemerkt man an den Blättern des Kartoffelkrautes anfänglich gelbe, später braunwerdende Flecken, welche bei feuchtem Wetter der Unterseite der Blätter ein weissschimmeliges Ausschen geben. Bei weiterer Ausbreitung der Krankheit schrumpfen die Blätter zusammen, die Blattstiele und die Stengel des Krautes werden ebenfalls fleckig, bis auch diese zum Absterben gebracht werden. Regelmässig, besonders bei feuchtem Wetter werden im weiteren Verlauf auch die Knollen ergriffen, und diese zeigen dann entweder krankhafte bräunliche Flecken oder erscheinen missfarbig und lassen auf dem Durchschnitt einzelne kleine braune Stellen wahrnehmen

Bei nassem Wetter greift der Krankheitsprozess sehon in der Erde, anderenfalls aber erst beim Aufbewahren im Keller durch Vergrösserung der Flecken weiter, indem zugleich durch den Einfluss von Spaltpilzen der Mehlkörper der Kartoffel in eine jauchige, übelriechende Masse umgewandelt wird.

Der Phytophtorapilz überwintert in den Saatknollen, sein Mycel wächst durch die jungen Triebe der sich entwickelnden Pflanze bis zu den Blättern empor, breitet sich in



Fig. 127. Der Pilz der Kartoffelkrankheit auf den Blättern.

A Durchschnitt durch ein krankes Kartoffelblatt, m'Mycel des Pilzes mit einem durch eine Spaltöffnung herausgewachsenen Ast s, u und o Epidermis der Unter- und Oberseite des Blattes. (Vergr. 170.)

— B ein Stückehen Epidermis mit den Spaltöffnungen s s, durch welche Fruchthyphen gewachsen sind. (Vergr 200.) — C ein Zweig der Fruchthyphe mit einer Spore. (Vergr. 800.) — D eine reife Conidie. (Vergr. 500.) — E eine reife Conidie in der Form eines Sporangiums keimend, die jungen Schwärmsporen ausschlüpfend. (Vergr 400.) — F zwei entwickelte Schwärmsporen. — G eine aus einer Schwärmspore entstandene ruhende Spore mit Keimschlauch keimend. (Vergr. 400.)

Fig. 128. Der Pilz der Kartoffelkrankheit an den Knollen. Durchschultt durch die kranke Knolle. m. m. m. Mycelschläuche zwischen den mit Stärke erfüllten Zellen. f.f. Conidienträger als Fortsetzung der Mycelschläuche. (Vergr. 150.)

deren grünem Gewebe zwischen den Zeilen aus und sendet bei feuchtem Wetter an der Unterseite des Blattes durch die Spaltöffnungen einzelne oder büschelförmig stehende aufrechte Zweighyphen an das Licht, welche bei ihrer grossen Auzahl die Unterseite des Blattes wie mit Schimmel überzogen erscheinen lassen.

Die Aussenhyphen verzweigen sich baumförmig, und an der Spitze jedes Zweiges bildet sich eine ovale Anschwellung, welche sich bald durch eine Scheidewand von dem Träger abgrenzt. Der protoplasmatische Inhalt dieser Sporen (Conidien) zerfällt in 6—16 Schwärmsporen, welche bei Einwirkung von Feuchtigkeit die Spitze der Kapsel durchbrechen und frei in dem auf dem Blatt liegenden Tau oder Regentropfen sich bewegen.

Nach halbstündigem Schwärmen kommen die Sporen schon zur Ruhe und nehmen unter Schwinden der Cilien die Gestalt einer Kugel an, welche sich mit einer Membran umgiebt. Unmittelbar darauf beginnt sie zu keimen entweder auf derselben Pflanze oder auf einer benachbarten, zu welcher ein Windhauch sie getragen hatte.

Der gebildete Keimschlauch tritt durch die Spaltöffnung und weiter in die Intercellularräume hinein, um sich hier weiter zu entwickeln und seine zerstörende Thätigkeit zu entfalten.

Bei der Schnelligkeit, mit welcher das Keimen, die Mycelbildung, Bildung und Entleerung der Sporangien stattfindet und sich wiederholt, kann unter günstigen Verhältnissen, also bei feuchtem, warmem Wetter binnen kurzer Zeit ein ganzes Kartoffelfeld infiziert werden.

Die auf den Blättern gebildeten Sporen werden durch den Regen heruntergespült und gelangen mit dem einsickernden Wasser auf die Oberfläche der Knollen. Die Keimschläuche wachsen durch die Korkzellen der Knollen hindurch und nach kurzer Zeit wuchern die Mycelfäden nach verschiedener Richtung zwischen den grossen, mit Stärkekörnern erfüllten Parenchymzellen, indem sie auch unterirdisch genau wie auf den Blättern Sporenäste entsenden, deren Sporen benachbarte Knollen weiter zum Erkranken bringen können. Die Ansteckung der gesunden Kartoffeln durch kranke beim Lagern im Keller ist ebenso auf Weiterwucherung und Bildung von Sporen zurückzuführen.

Die Verwendung der von Peronospora befallenen Kartoffelknollen soll in dem Falle keine Nachteile mit sich bringen, wenn noch keine weiteren Fäulniserscheinungen eingetreten sind.

Da indes bald nach der Infektion durch Hinzutreten von Bakterien die Trockenund Nassfäule einzutreten pflegt, welche eine Bildung von Ptomainen zur Folge hat, so ist jedenfalls äusserste Vorsicht geboten; man wird dieserhalb stets gut thun, erkrankte Kartoffeln nicht zu verfüttern, sondern dieselben für Brennereizwecke zu verwenden.

Ein Mittel, die Kartoffelkrankheit zu verhindern, giebt es nicht; man kann derselben höchstens vorbeugen, indem man im Herbste die kranken Exemplare sorgfältig ausliest und zur Saat nur beste und gesunde Kartoffeln verwendet.

Bei Beobachtung eintretender Erkrankung von Kartoffelkraut lassen sich auf kleinen Feldern auch wohl durch Vernichtung der ergriffenen Büsche die Herde einigermassen ausrotten.

Brandpilze, Ustilagineen.

Aus dieser Familie sind wegen ihres häufigen Vorkommens und wegen ihrer schädlichen Wirkung, durch welche nach dem Genuss von brandigem Getreide die Gesundheit von Tieren und Menschen gefährdet werden kann, besonders zu nennen der Staub- oder Flugbrand Ustilago, und der Stein- oder Schmierbrand Tilletia.

Der Ort, an dem die Brandpilze schmarotzen und fruktifizieren, sind die Blütenorgane, indem sie dieselben entweder vollständig oder gewisse Teile derselben zerstören. Es vermehren sich dieselben durch Keimen einer Spore, welche, in die junge Pflanze gedrungen, bis in die Blüte hincinwächst und in letzterer die Mycelfäden so reichlich entwickelt, dass bald ein dichtes Gewirr von ihnen den Platz der zerstörten Zellen einnimmt. Die Fäden erzeugen zahlreiche Zweige, deren Enden deutlich einfache oder mehrere hintereinander liegende kugelige Anschwellungen bekommen.

Indem sich später die anfangs gallertartige Membran der sporenbildenden Zweige auflöst, bleiben schliesslich nur die Sporen als dunkelstaubartige Brandmasse übrig, welche dem reifen Getreide beigemengt, im folgenden Jahre auf das Feld gebracht hier zur Keimung gelangt. Aus ihr entwickelt sich zunächst ein Promycelium, aus welchem Spori-

dien mit sekundären Sporen gebildet werden, welche nunmehr imstande sind, in die keimende Getreidepflanze einzudringen, um mit ihr in die Höhe wachsend bei eintretender

Fig. 129. Tilletia caries.
(Vergr. 400.)
sp Eine Spore, p p keimende Spore
mit Promycelium, welches auf der
Spitze die cylindrischen, paarweis
kopulierenden Sporidien trägt.
Rechts 2 abgefallene keimende
Sporidienpaare, bei x einen Keimschlauch treibend, der an der
anderen ein sekundäres Sporidium
s gebildet hat.

Blütenbildung letztere aufs neue zu zerstören.

Die Gefährlichkeit des vom Steinbrand befallenen Weizens erklärt sich daraus, dass die Körner der kranken Ähre ihren schwarzen Inhalt bis zur Reife des Getreides bei sich behalten und deshalb mit ihnen in die Ernte hineingelangen.

Dem Mehle von solchem Weizen ist daher nicht selten die Brandmasse beigemengt, wodurch es eine unreine Farbe und einen widerlichen Geruch annimmt. Geringe Beimengungen können

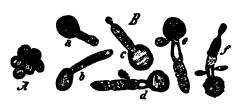


Fig. 180. Ustilago carbo.

A mehrere junge Sporen des Staubbrandes der Gerste.
(Vergr. 600.)—B Keimung von Ustilago carbo. a und
b Anf.ng der Keimung, bei b schon durch Querwände
geteilt, c d e f Auskeimung einzelner PromyceliumsAbteilungen durch Bildung von Sporidien; in den
hetreffenden Promyceliumteilen sind durch Inhaltsabgabe an die Sporidien Vakuolen entstanden.

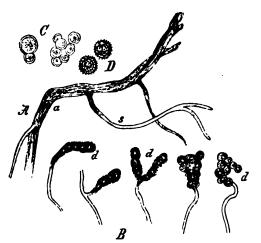


Fig. 131. Ustilago Maidis.
A Mycelium mit den sporenbildenden Fäden s. B Sporenbildende Fäden, an der Spitze mit keuligen Auschwellungen d. C Sporen durch Trennung und Individualisierung der keuligen Auschwellungen entstanden, D reife Sporen.

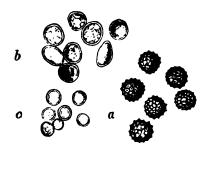


Fig. 132.

Brandsporen. (Vergr. 300.)

a Von Tilletia caries, b von Tilletia laevis,
c von Ustilago carbo.

jedoch unbemerkt bleiben oder erst im Gebäck, welches davon bläulich wird, Verdacht erwecken.

Der mikroskopische Nachweis von Brandsporen im Mehl oder in Futtermitteln ist ebenso einfach wie sicher. Die Sporen sind kugelige Zellen mit derber Membran, welche glatt oder wie beim Steinbrand netzig verdickt, braun, selten farblos sind. Mit Stärkekörnern können die Sporen nicht verwechselt werden, wenn man dem Objekt etwas Jodlösung zusetzt.

Die verschiedenen Arten unterscheiden sich nach Grösse, Zeichnung und Farbe der Sporen. Der Steinbrand, Tilletia caries (Fig. 132a), kommt nur in den Früchten des Weizens vor. Seine Sporen sind blassbraun, durchscheinend, mit stark ausgebildeten netzförmigen Verdickungen. Die ebenfalls auf Weizen schmarotzende Tilletia laevis (Fig. 132b) besitzt eine glatte Sporenmembran.

Der Staubbrand, Flugbrand Ustilago Carbo (Fig. 130), befällt die Früchte des Hafers, der Gerste sowie des Weizens und zerstört sie vollständig, so dass selbst die Spelzen abfallen Die Sporen sind dunkelbraun und glatt (Fig. 132 c).

Der Maisbrand, Ustilago Maidis (Fig. 131), entwickelt sich in den Kolben, welche dadurch zu unförmigen Beulen auswachsen und später zerfallen. Die Sporen sind dunkelbraun feinstachelig.

Setrelderost, Puccinia graminis.

Die zu der Familie der Rostpilze, Uredineen, gehörenden Parasiten bewohnen meist und nur stellenweise oberirdische Pflanzenteile und zwar vorzugsweise den Laubkörper unserer Gramineen.

Als gefährlichster Repräsentant dieser Familie und als der gefürchtetste in der Landwirtschaft kommt hier der Getreiderost, Puccinia graminis, in Betracht, welcher nicht selten die Blattflächen und Scheiden zumal an der oberen Seite, auch die Halme und Spelzen mit länglichen, gelblichen oder rostroten Flecken besetzt, aus denen später staubige Häufchen hervorbrechen. Wenn schon durch stärkeres Befallen einer Pflanze diese nicht selten zum Erkranken gebracht wird, so ist der Schaden, den dieser Pilz verursacht, nicht allein hierin zu suchen, sondern auch in den Folgen, welche das Verfüttern solcher befallener Halme auf den Organismus der Tiere ausübt.

Wenn auch bis jetzt keine direkt beweisenden Untersuchungen und Beobachtungen an mit rostigen Stoffen gefütterten Tieren vorliegen, so ist doch durch Versuche Franks 1) die toxische Wirkung des Getreiderostes dargethan.

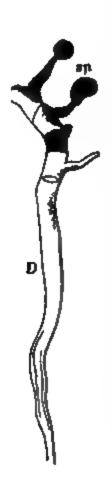


Fig. 133.

A Ein kleines Stück des Uredosporenlagers mit Uredospore ur und einer bereits gebildeten Teleutospore t. Die stielförmigen Basidien entspringen von dem Hyphengeflecht sb. (Vergr. 300.)

B Durchschnitt durch ein ganzes Teleutosporenlagertt, welches aus einem Grasblatt b durch dessen Epider-

mis e hervorgebrochen ist. (Vergr. 200.) C Keimende Teleutospore t, welche ein Promycelium bildet. D Promycellum mit dünnen Seitenzweigen, auf denen Sporldien sp sp abgeschnürt werden. (Vergr. 500.)

¹⁾ Wochenschr, für Tierheilkunde. Jahrg. X, No. 46 und 47.

Die Entwicklung und Verbreitung des Getreiderostes geschicht zunächst durch die Sommersporen oder Uredosporen, rostrote bis braune Gebilde von eiförmiger Form, welche sich leicht aus der staubigen Masse des Mycels loslösen und die Fähigkeit besitzen, an einer anderen Stelle des Blattes oder auf einer anderen Pflanze derselben Art ein neues Mycelium zu hilden.

Von demselben Mycel werden gegen Ende der Vegetation die Wintersporen oder Teleutosporen abgeschnürt, welche vermöge ihrer festeren Umhüllung geeignet sind, auf der auf dem Felde liegen gebliebenen, abgestorbenen Pflanze oder auf dem geernteten Getreide den Winter zu überdauern.

Im nächsten Frühjahr beginnen dieselben zu keimen, indem sich vorläufig ein Promycelium mit einer Sporidie bildet. Diese Sporidien haben die Eigentümlichkeit, dass dieselben nur auf einer andern fremden Pflanze zum Keimen gelangen; hier entwickeln sich von jenen wesentlich verschiedene Fruchtkörper (Aecidien), welche ihrerseits wieder unzählige Sporen entsenden. Nur durch diese Zwischenstufe, also durch den Wirtswechsel, sind die Rostpilze imstande, Sporen zn bilden, welche aufs neue die Fähigkeit haben, im nächsten Jahre die Krankheit auf den Getreidearten zu erzeugen.

Der Getreiderost, Puccinia graminis, bedarf für seine Entwicklung vorwiegend des Berberitzenblattes, Berberis vulgaris, auf welchem derselbe im Frühjahr an der untern Fläche in Form von polsterig verdickten, gelben Stellen sich wahrnehmen lässt.

Zur Fernhaltung des Getreiderostes ist vor allem geboten, in der Nähe von Getreidefeldern die Berberitzen auszurotten.

Mehltaupilz, Erisyphe communis.

Dieser zur Klasse der Pyrenomyceten gehörende Pilz bildet auf grünen Pflanzenteilen weisse, schimmel- oder mehlartige Überzüge, die man indes nicht mit der gleichfalls Mehltau genannten Auflagerung tierischen Ursprungs verwechseln darf, welche von den leeren Bälgen der Blattläuse herrührt. Charakteristisch für den Mehltau ist die Erscheinung, dass sein aus feinen, verzweigten Fäden bestehendes Mycel niemals in der Nährpflanze vegetiert, sondern der Epidermis eng angelagert, hier und da Ausstülpungen trägt, welche als Saugorgane den Zusammenhang mit der Pflanze aufrecht erhalten und die Ernährung des Pilzes vermitteln.

Von dem Mycel erheben sich als Fortpflanzungsorgane einfache, kurze und senkrecht stehende Zweige, welche an ihrer Spitze je eine oder mehrere ovale einzellige Conidien abschnüren. Diese bedecken als weisses Pulver die Pflanzen und veraulassen während des Sommers die Verbreitung der Krankheit auch auf andere Pflanzen.

Gegen Ende der Conidienbildung kommen als Fortpflanzungsorgane 2. Ordnung die Perithecien zum Vorschein, runde, allmählich schwarz werdende, mit blossem Auge eben noch erkennbare Kapseln, die an ihrer Aussenfläche mit verschiedenartig gestalteten Stützfäden besetzt sind.

In diesen Kapseln entsteht ein Sporenschlauch oder ein Büschel von solchen, welche ihrerseits wieder 2—8 einzellige, länglichrunde, farblose bis bräunliche Sporen in sich schliessen. Diese Askosporen stellen die Überwinterungsorgane des Pilzes dar.

Von verschiedenen Seiten wird behauptet, dass von Mehltau befallene Gräser und Leguminosen Entzündung der Harn- und Geschlechts- sowie der Verdauungswerkzeuge mit blutigen Durchfällen hervorrufen können. Namentlich soll ein solcherweise befallener Grünklee ein gefährliches Futter für trächtige Tiere bilden. Obgleich von anderen behauptet wird, dass der Genuss von mit Erisyphe befallenem Grünfutter keinerlei Schaden verursache, wird man doch alle Veranlassung haben, diesem Parasiten gegenüber grosse Vorsicht obwalten zu lassen; weitere Beobachtungen und Versuche müssen noch klar stellen, ob und welche krankhafte Erscheinungen mit dem Verzehr von mehltauhaltigem Futter verbunden sind.

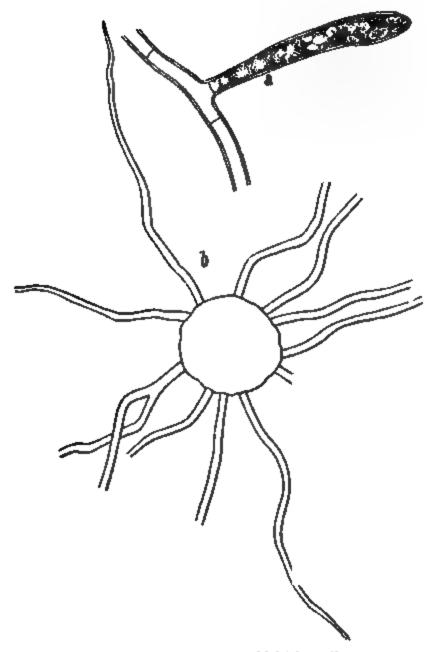


Fig. 134. Mehlthaupilz.

a. Conidienträger, b Umrisszeichnung eines reifen Peritheclums, c Ascl, durch Druck aus einem reifen Peritheclum entleert, mit je 4 bis 5 Askosporen in ihrem Innern.

Mutterkorn, Secale cornutum.

Das Mutterkorn, welches seiner Form nach für ein verändertes Roggenkorn gehalten werden könnte, ist das Dauermycelium oder Sklerotium des Pilzes Claviceps purpurea.

Die Bildung des Mutterkorns beginnt damit, dass die Sporen des in der Erde keimenden Mutterkornpilzes zur Zeit der Blüte des Roggens an den jungen Fruchtknoten gelangen und nun ihr Mycel in deuselben hineintreiben. Das anfänglich in der Basis vorhandene Pilzgewebe entwickelt sich allmählich immer stärker, bis dasselbe den ganzen Baum zwischen den Spelzen ausfüllt. Diese Entwickelungsstufe, die kurz nach der Blütezeit des Roggens eintritt, nannte man früher Sphacelia segetum. In ihr findet eine Bildung von Sporen (Conidien), sowie auch zugleich ein teilweiser Zerfall des Hyphengewebes statt. Die hier entstehende Masse, Honigtau genannt, quillt als klebrige, ölige Flüssigkeit zwischen den Spelzen hervor und bewirkt durch Übertragung der in ihr enthaltenen Sporen durch Insekten weitere Infektion anderer junger Fruchtknoten. Das reife Mutterkorn trägt an seiner Spitze als Mützchen den vertrockneten Fruchtknoten oder das unentwickelte Roggenkorn. In der Erde überwintert das Mutterkorn und treibt im nächsten Frühjahr stecknadelknopfgrosse Köpfehen, welche flaschenförmig eingesenkte Perithecien enthalten, aus denen cylindrische Sporenschläuche mit 8 fadenförmigen Sporen schiessen, die durch den Wind auf die Roggenblüte gebracht, von neuem die Krankheit hervorbringen.

Zur mikroskopischen Auffindung der Gewebsteile des Mutterkorns im Mehl durchschüttelt man nach L. Wittmack¹) dasselbe zweckmässig 2 mal mit Chloroform. schöpft die obenauf schwimmenden Teilchen (bestehend aus Haaren, den Gewebsteilchen der Kleien und denen des etwa vorhandenen Mutterkorns) jedesmal ab, erhitzt zur Verkleisterung der anhaftenden Stärke mit schwacher Salzsäure und betrachtet Teile des Rückstandes in einem Tropfen Chloralbydrat unter dem Mikroskop.



Fig. 135. Sklerotium des Mutterkorns und dessen weitere Entwickelung.

A Ein reifes Mutterkorn mit Mützchen a (natür). Grösse.) — B Querschnitt durch das sterile Sklerotium, durch Äther vom Öl befreit (stark vergr.). — C Längsschnitt durch dasselbe. — D ein mit fertilen Fruchtlagern (Cordiceps) el bedecktes Mutterkorn c. — E Ein Fruchtlager in der Längsschnitt-fläche, ep die eingesenkten Perithecien (stärker vergrossert). — F Ein noch stärker vergrossertes Perithecium, hy Pilzgewebe, ep Mündung eines Peritheciums, sh Asken. — G Eine abgerissene Aske mit den unten hervorschauenden Sporen sp (stärker vergrössert).

R. Ulbricht empfiehlt zur Auffindung der Gewebselemente das Mehl oder die Kleie auf dem Wasserbade je 2 Stunden mit $1^{1}/_{4}^{0}/_{0}$ iger Schwefelsäure und Natronlauge zu behandeln, darauf den Rückstand mit absolutem Alkohol und Äther auszuwaschen.

Schimmelplize.

Die Schimmelpilze, zu der Familie der Fadenpilze gehörend, haben eine so ausserordentliche Verbreitung, dass es wohl kaum einen Futterstoff oder ein Nahrungsmittel giebt, in welchem nicht Keime derselben vorhanden sind; sie bringen

¹⁾ Vergl. E. Spaeth: Pharm. Centr.-Halle 1896.

unter günstigen Verhältnissen, d. h. bei genügender Feuchtigkeit und günstiger Temperatur jenen samtartigen, weissen, auch grünlich spinngewebeartigen Überzug

Fig. 136. Kopfschinmel, Mucor mucedo. A Conidienträger im Längsschnitt, B eine keimende Zygospore z. deren Keimschlauch k einen seitlichen Conidienträger g treibt. C Entstehung einer Zygospore bei a z durch Kopulation der Zweige b b.

, hervor, den man kurzweg Verschimmlung zu nennen pflegt.

Der Formenreichtum der Schimmelpilze ist sehr gross, vornehmlich kommen jedoch unter ihnen die Gattungen Mucor, Penicillium und Aspergillus in Frage.

Von den zur Gattung der Mucorineen gehörenden Pilzen ist der auf allen möglichen, organischen stickstoffhaltigen Stoffen lebende gemeine Kopfschimmel, Mucor mucedo (Fig. 136) der gewöhnlichste

Das Mycelium desselben tritt in Form eines weissen Überzuges auf, aus welchem sich haardicke Fruchthyphen aufrecht über die Oberfläche erheben, deren Spitze zu kugelförmigen Sporangien anschwillt. In kurzer Zeit sind dieselben zur Reife gelangt und unter Zerspringen der Fruchthaut besonders im Wasser treten unzählige, eiformige Sporen in Freiheit, welche nach kurzer Ruhepause zu keimen beginnen und Myceläste mit neuen

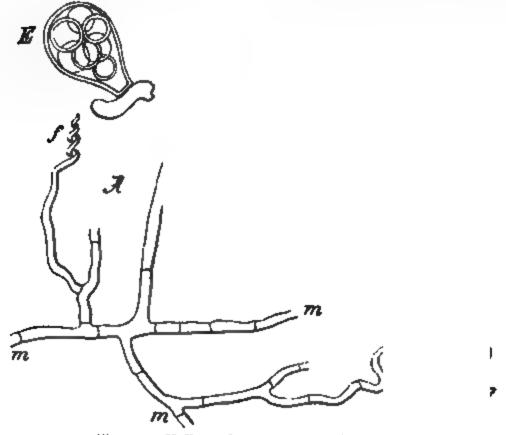


Fig. 137. Kolbenschimmel, Aspergillus glaucus.

A Mycellum mm mm mit einem Conklienträger c und einem jungen Eurotium-Perithecium F. (Vergr. 190.) B Kolbenformiges Ende des Conklienträgers mit einigen Basidien, die Sporenabschnürung zeigend. (Vergr. 250.)

C und D Entwickelung der Eurotium-Perithecien, E ein Askus mit Sporen aus einem Perithecium. (Vergr. 600.)

Fruchtträgern bilden. Neben diesen ungeschlechtlich erzeugten Sporangien kommt auch eine geschlechtliche Fortpflanzung durch Bildung einer Zygospore vor. Diese erfolgt in der Weise, dass an dem Ende zweier aufeinander zuwachsender und sich bald berührender Myceläste je eine Zelle abgeschnürt wird, deren Inhalt sich nach Resorption der Scheidewände vereinigt.

Die so entstandene Kopulationszelle oder Zygospore vergrössert sich schnell und bekommt eine dicke, mit zahlreichen faltigen Protuberanzen versehene Wandung. Nach längerer Ruhepause keimt diese Zygospore und das neu sich entwickelnde Mycelium kann dann wieder einen Fruchtträger mit ungeschlechtlichen Sporangien hervorbringen.

Etwas anders als bei Mucor liegen die Verhältnisse bei Aspergillus, dessen gewöhnlichste Art der grüne Kolbenschimmel, Aspergillus glaucus (Fig. 137), auf eingemachten Früchten oder sonstigen zuckerreichen Nahrungs- und Futtermitteln als ungebetener Gast sich einfindet. Derselbe erscheint als flockiger Überzug, dessen Mycelium mit kleinen graugrünen, staubigen Köpschen über und über bedeckt ist.

Auch bei diesem Pilz entsendet das Mycel aufrecht stehende Conidienträger, deren freies Ende kugelig anschwillt. Aus der oberen Hälfte der Kugel sprossen in grosser Anzahl dicht nebeneinander stehende, strahlig divergierende, zapfenförmige Ausstülpungen hervor, welche nach und nach lange Ketten von breit eiförmigen Sporen oder Conidien bilden.

Den Anfang der geschlechtlichen Fortpflanzung stellt das Organ f dar; es sind dieses korkzieherartig gewundene Äste, deren Windungen bald infolge näheren Zusammenwachsens eine hohle Schraube bilden. An der untersten Windung dieses Organes entsteht das Pollinodium, welches in dem Askogon emporwachsend mit seiner Spitze der obersten Windung sich dicht anlegt. Nachdem durch Verschmelzung der beiden Geschlechts-

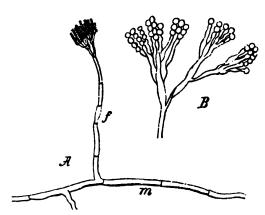


Fig. 138. Pinselschimmel, Penicillium glaucum. A Ein Conidienträger f aus einer Mycelhyphe m entspringend, B das pinselförmig verzweigte Ende der Fruchthyphe mit den Sporenketten auf den Zweigenden.

zellen eine Befruchtung eingetreten ist, umhüllt sich das Askogon mit einer Schicht polygonaler Zellen. Bald darauf treten in dem schraubenförmigen Gebilde des Askogons zahlreiche keulige Ausstülpungen auf, welche sich verzweigen und dicke, kurzkeulige Asci mit 8 Sporen entwickeln.

Bei der Reife lösen sich die Schlauchmembrane und nun liegen die Sporen in Gestalt biconvexer Linsen und an der Kante mit einer Ringfurche versehen frei in dem brüchigen, äusserlich von einer schwefelgelben, harzartigen Masse bedeckten Perithecium.

Diese Askosporen erzeugen bei ihrer Keimung ein Mycelium, das zunächst Conidien und weiterhin wieder Perithecien entwickelt.

In ähnlicher Weise kommt bei dem gemeinsten aller Schimmelpilze, dem graugrünen Pinselschimmel, Penicillium glaucum (Fig. 138), eine ungeschlechtliche und geschlechtliche Fortpflanzung zu stande. Derselbe sendet von seinem reich verästelten cylindrischen, häufig anastomosierenden Mycelium aufrechte, durch Querwände geteilte Fruchtträger, welche an ihrem oberen Ende einen Büschel pfriemenförmiger Endästchen bilden.

Jedes dieser Ästehen schnürt eine lange Reihe von Conidien ab, welche durch ihr Abfallen den Penicilliumlagern das bekannte blaugrüne Aussehen geben.

Die geschlechtliche Fortpflanzung des Penicillium glaucum kommt ähnlich wie bei Aspergillus durch Befruchtung eines weiblichen Askogons durch das männliche Pollinodium zu stande.

Spaltpilze.

Bei der Untersuchung der Futtermittel, nach S. 233, besonders bei Entscheidung der Frage, oh ein Futtermittel rein oder verdorben ist, spielen auch die weit und zahlreich verbreiteten Bakterien eine nicht geringe Rolle. Als Bakterien bezeichnet man ganz allgemein selbständige, einzellige chlorophyllfreie Lebewesen, deren Fortpflanzung entweder durch blosse Teilung des Individuums oder auch durch Bildung von Dauersporen erfolgt. Je nach ihrer Gestalt unterscheidet man untenstehende Formen (Fig. 139).

Nach der Art des Verbandes oder Nichtverbandes ist zu unterscheiden zwischen solchen Formen, deren genetische Verbindung und Anordnung nach der successiven Zweiteilung erhalten bleibt, und anderen, bei denen sie getrennt oder verschoben wird. Bleiben die durch Teilung neuentstandenen Bakterien in Verbindung, so ent-

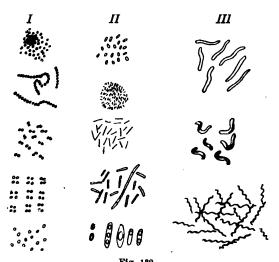


Fig. 189.

I Kokken, a Mikrokokkus, b Staphylokokkus, c Streptokokkus, d Diplokokkus, eine zu 2 zusammenhängende Form, e Merismopodia, doppeltpaarige Anordnung.

II Verschiedene (Stäbchen-) Bakterien und Bacillen.

III Schraubenbakterien, f Spirillum, g Vibrio, h Spirochaete.

stehen, je nachdem die Teilung nach derselben oder nach wechselnden Richtungen erfolgt, Fäden, Schrauben, Ketten, Häutchen, Haufen, würfelförmige Gebilde etc. Neben diesen Erscheinungen des genetischen Verbandes und mit ihnen mannigfach kombiniert, treten Reihen von Gruppierungen auf, welche ihre Ursache haben in der Kohäsion und sonstigen specifischen Eigentümlichkeiten, ferner in der Bildung von Gallertmembranen, welche häufig die Bakterienkolonieen zu kompakten Gallertmassen zusammenhalten und in diesem Falle als Zoogloea bezeichnet werden.

Mit der Feststellung dieser Bakterienformen hat man aber meistens für die Frage, ob und wie dieselben etwa schädlich wirken, nichts gewonnen.

In manchen Fällen erzeugen die Bakterien ptomainartige, giftige Stoffe und kann auf diese die chemische Untersuchung¹) gerichtet werden. Wenn es sich jedoch um die Frage handelt, ob durch ein Futtermittel irgend ein specifischer

[.]¹) Vergl. hierüber die neuesten Lehrbücher über Ausmittelung der Gifte und des Verfassers "Chemie der menschl. Nahrungs- und Genussmittel". Bd. 2.

Krankheitskeim (z. B. für Milzbrand etc.) verbreitet ist, dann sind ebenso schwierige als zeitraubende, eingehende bakteriologische Untersuchungen, Reinkulturen der einzelnen Bakterienformen etc. erforderlich und empfiehlt sich unter allen Um-

ständen, die Entscheidung solcher Fragen einem geübten Bakteriologen von Fach zu überlassen.

Weit einfacher und sicherer ist der Nachweis der auch zu den Spaltpilzen gehörenden Säure-Gärungspilze, welche ebenfalls nicht selten in den Futtermitteln vorzukommen pflegen. Es sind dieses für die entweder auf natürlichem oder künstlichem Wege gesäuerten Futtermittel:

Der Essigsäurepilz, Mycoderma aceti (Fig. 140), der Buttersäurepilz, Clostridium butyricum (Fig. 141) und der Milchsäurebacillus.



Fig. 140. Essigsäure-Pilz.

A Normale Fadenzustände, bei a in Langstäben,
Kurzstäben und Kokken, bei b in Kurzstäben.
die in Zweiteilung begriffen sind, bei c in
Kokken gegliedert, B Fäden mit abnormen,
stark bauchigen Gliedern (Involutionsformen),
C Kokkenhaufen, D Stäbchenhaufen.

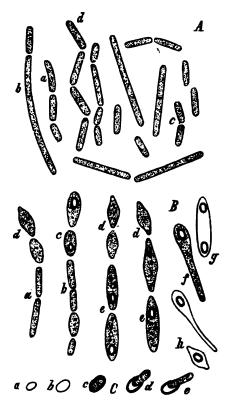


Fig. 141. Buttersäure-Pilz.

A Vegetative Zustände, a und b vibrionenartig gekrümmte Stäbchen und Fäden, c Kurzstäbchen, d
Langstäbchen, B Dauersporenbildung, b und d Stäbchen vor, c und e während, f, g und h nach der
Dauersporenbildung, a im vegetativen Zustande befindliche Stäbchen, c Sporen von ellipsoidischer,
d und h von citronenförmiger, e und g von
spindeliger, f von keulenartiger Form, C Keimung der Dauersporen, a bis c Anschwellung
und Differenzierung der Membran in Exo- und
Endosporium, d und e Austritt des Keims aus dem
polaren Riss der Spore.

Die vorstehenden Spaltpilze, welche gewisse organische Körper in der Weise zersetzen, dass die Umsetzungsprodukte eine sauere Beschaffenheit annehmen, gehören zu der Abteilung der Säurebildner oder acidogenen Bakterien.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Wein und Bier an der Luft mit der Zeit sauer werden. Der durch alkoholische Gärung erzeugte Weingeist wird durch saure Gärung in Essigsäure verwandelt. Der Spaltpilz, welcher dieses bewirkt, ist die Essigmutter oder Mycoderma aceti, eine kaum $1~\mu$ breite und etwa doppelt

so lange Bakterie (Fig. 140, S. 331); er sammelt sich als schleimige Masse an der Oberfläche der alkoholischen Flüssigkeit an und überträgt den Sauerstoff der Luft an den Alkohol.

Dieselbe Zuckerlösung, welche unter der Einwirkung der Hefepilze der Alkoholgärung fähig ist, geht unter dem Einfluss des Milchsäurepilzes, Bacterium lacticum, in Milchsäuregärung über. Dieser, ebenfalls ein Spaltpilz, spielt bei der Einsäuerung des Futters und bei der Selbsterhitzung desselben eine bedeutungsvolle Rolle. In gleicher Weise beruht auf seiner Thätigkeit das Sauerwerden der Milch, also die Überführung des Milchzuckers in Milchsäure.

Weniger erwünscht ist die Wirkung des Spaltpilzes, welcher die Zuckerarten unter Freiwerden von Kohlensäure und Wasser in die flüchtige, übelriechende Buttersäure umbildet und auf diese Weise die Butter ranzig macht, wenn die der Butter anhaftenden Milchteilchen nicht ausgewaschen waren. Diese Buttersäuregärung tritt auch bei eingesäuerten Diffussionsrückständen nicht selten auf, wenn bei energischer Gärung die Temperatur über 28° sich steigert.

Der Pilz der Buttersäuregärung, Clostridium butyricum, oder Bacillus amylobacter (Fig. 141, S. 331) ist ein langer stäbchenförmiger Bacillus, welcher anfangs in der Regel lebhaft beweglich ist und mit Cilien an jedem Ende versehen in der Flüssigkeit umherschwärmt. Die Formentwicklung dieses Bacillus erfolgt bei Ausschluss von Sauerstoff am energischsten. Bei Zutritt von Sauerstoff wächst derselbe zu zahllosen Fäden aus, welche sich zu schwimmenden Häuten verfilzen, in deren Gliedern zahllose eirunde weisse bis rötliche Dauersporen sich entwickeln.

Einige in verdorbenen Futtermitteln vorkommende tierische Schmarotzer.

Unter den tierischen Schmarotzern, welche ein Verderben bezw. eine Beschädigung der Futtermittel beim Aufbewahren derselben verursachen, ist zu nennen der schwarze Kornwurm, Calandra granaria (Fig. 142).



Puppe.



Käfer. Fig. 142.



Larve und Käfer an Gerstenkörnern (kaum vergrössert).

Der schwarze Kornwurm tritt im Korn und Mehl vorwiegend bei Aufbewahrung auf feuchten, dumpfigen Lagerräumen auf. Er ist ein kaum 4 mm langer, einfarbig brauner, mit punktiertem Halsschild und gestreift punktierten Flügeldecken versehener Käfer. Das Weibchen bohrt mit seinem Rüssel ein Loch in die Körner und legt in jedes derselben nur ein Ei, aus dem eine weissliche nackte, beinlose Larve mit braunem Kopfe auskriecht, welche den Inhalt des Kornes ausfrisst und sich in der leeren Hülse verpuppt.

Man will bemerkt haben, dass das mit dem Kornwurm und seinen Larven stark verunreinigte Getreide nach dem Verfüttern besonders bei Pferden Brustkrankheiten, heftige Entzündung und Schwellung der Bronchialschleimhäute hervorgerufen hat und sogar den Tod von Tieren zur Folge gehabt haben soll.

Die schädlichen Folgen solchen Getreides sollen fast ganz aufgehoben werden, wenn man dasselbe vor dem Verfüttern darrt, tüchtig mit Wasser wäscht und nun im feuchten Zustande verfüttert. Zur Verhütung einer starken Vermehrung genügt es in den meisten Fällen, das auf dem Speicher lagernde Getreide durch häufiges Umschaufeln tüchtig zu durchlüften und nach halbjährlicher völliger Entleerung der Lagerplätze diese von alten Getreideresten gründlich zu säubern und die Wände hin und wieder mit Chlorkalklösung zu tünchen.

Ferner muss hier die im Heu selten fehlende Milbe (Heumilbe), Acarus foenarius (Fig. 143) erwähnt werden, weil nach Verfüttern eines mit dieser Milbe stark durchsetzten Heues besonders bei Pferden Magen- und Darmkatarrhe und selbst tötliche Darmentzündungen auftreten sollen

Es finden sich diese Milben ausgewachsen und als Larven vornehmlich in altem, lange und feucht gelagertem und meist auch durch Schimmelpilze verdorbenem Heu Für das blosse Auge kaum sichtbar, zeigt die Milbe bei 75 facher Vergrösserung einen weisslichen, weichhäutigen, mit gefiederten Borsten bedeckten

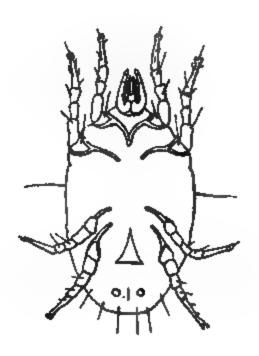


Fig. 148. Heumilbe. (Vergr. 75.)

ovalen Rumpf, einen sehr beweglichen, schnabelartig schief nach abwärts gerichteten Kopf und 8 in 2 Vorder- und 2 Hinterpaare getrennte, bräunliche, stark mit Borsten besetzte Beine, welche ein kegelförmiges, langes Endglied mit Haftscheibe und Krallen tragen. Da ein mit dieser Milbe stark verunreinigtes Heu stets ausserordentlich mit Pilzen und Bakterien durchsetzt ist, deren Schädlichkeit ausser Frage steht, so ist es fraglich, ob der Milbe an sich die beobachtete schädliche Wirkung zugeschrieben werden darf. Jedenfalls steht fest, dass die Milbe auch in gutem, frischem Heu kaum jemals fehlt.

Die der Heumilbe sehr nahe verwandte Mehl- oder Käsemilbe, Acarus siro, (Fig. 144), welche sich oft in altem, schlecht aufbewahrtem Mehl, in feuchter Kleie und Schrot ansiedelt, steht wie jene nur im Verdacht, Magen- und Darmkatarrhe bei Tieren veranlasst zu haben; jedenfalls sind direkte Beweise für ihre Schädlichkeit nicht erbracht. Selbstverständlich ist die Verwendung einer mit Milben stark behafteten Kleie etc. für Fütterungszwecke nicht ratsam, da ein so beschaffener Futterstoff den Charakter der Verdorbenheit trägt und eine Brutstelle aller möglichen Schimmelpilze und Fäulnisbakterien bildet.

Allgemeine Grundsätze für den Handel mit käuflichen Futtermitteln 1)

 Bei jedem Verkauf von Futtermitteln ist seitens des Verkäufers unaufgefordert Garantie zu leisten:

a) für die der Natur der Futtermittel entsprechende Bezeichnung, für Unverdorbenheit und Unverfälschtheit (Reinheit von fremden, minderwertigen, indifferenten oder gesundheitsschädlichen, der Natur und Bezeichnung des Futtermittels nicht entsprechenden Bestandteilen);

b) für den Mindestgehalt an den wertbestimmenden Nährstoffen (siehe Absatz 3).

2. Die Garantie ist schriftlich zu leisten durch Verzeichnung des Garantiegehaltes in der Offerte, dem Schlussschein oder der Faktura oder bei kleineren Bezügen (unter 200 Ctr.) durch besondere schriftliche Mitteilungen an den Bezieher. Dabei müssen angegeben werden: Name und Art des Futtermittels, garantierte Gehaltszahlen, Herkunft (letztere, wenn die Herkunft bezeichnend ist für bestimmte Qualitäten), ferner ob und in welcher Höhe eine etwaige Entschädigung nach dem Grundsatze des Ausgleichs oder des Spielraums berechnet werden soll.

Im Kleinverkehr ist anzustreben, dass bei in Säcken verkauften Futtermitteln die geleistete Garantie äusserlich an einer ein für allemal bestimmten Stelle durch Plombeu, Zettel oder Aufschrift kenntlich gemacht wird. Zu diesem Zweck haben die den Säcken aufzuklebenden Zettel (oder Aufschriften) zu enthalten: Namen des Händlers und dessen Marke, Gewicht des Sackes, Benennung des Futterstoffes, Gehaltsgarantie (in die Nährstoffe vollständig bezeichnenden, nicht in Buchstaben abgekürzten Benennungen, also Protein, Fett etc.), Augabe des eventuellen Spielraums oder Ausgleichs, in rotem Querüberdruck: die Versuchsstation, unter deren Kontrolle die betr. Firma sich eventuell gestellt hat und die Bedingungen, unter welchen die Ermittelung des Gehaltes an den garantierten Nährstoffen von der betr. Versuchsstation ausgeführt wird.

3. Die Garantie für die wesentlichen, den Wert bestimmenden Nährstoffe bezieht sich in allen Fällen auf Protein und Fett, auf den Gehalt von Kohlenhydraten nur, wo die Garantie für Kohlenhydrate ausdrücklich vereinbart wird.

Die Garantie für Protein und Fett ist getrennt für jeden dieser Nährstoffe anzugeben.

Die Garantiezahlen bezeichnen den Mindestgehalt der in dem betreffenden Futtermittel garantierten Nährstoffe. Grenzzahlen zur Bezeichnung der Garantiezahlen (z. B. 18—20%) Protein) sind unzulässig.

Für die an den garantierten Werten fehlenden Gehalte ist der Verkäufer verpflichtet, Entschädigung zu leisten.

Die Entschädigung kann berechnet werden entweder: 1. nach dem Grundsatz de Ausgleiches oder 2. nach dem Grundsatz des Analysenspielraums (Latitüde).

ad 1. Ausgleich.

Unter Ausgleich ist zu verstehen die Deckung eines etwaigen Mindergehaltes an einem der garantierten Nährstoffe dem Geldwerte nach durch einen gleichzeitig vorhandenen Überschuss eines anderen garantierten Nährstoffes. Als Grenzen sind massgebend:

Deckung eines Mindergehaltes an Fett bis $10/_0$ in Futtermitteln mit einem garantierten Fettgehalt bis zu $100/_0$, bis zu $20/_0$ bei höheren Gehaltsgarantien;

Deckung eines Mindergehaltes an Protein bis zu $10^{\circ}/_{0}$ des garantierten Proteingehaltes, im Höchstbetrage bis $3^{\circ}/_{0}$ Protein;

Deckung eines Mindergehaltes an Kohlenhydraten bezw. stickstofffreien Extraktstoffen bis zu $5^{\circ}/_{0}$ Kohlenhydrat.

Bei einzelnen Futtermitteln bleibt es besonderen schriftlichen Vereinbarungen zwischen Verkäufer und Käufer bezw. zwischen Verkäufer und landwirtschaftlichen oder genossenschaftlichen Vereinigungen vorbehalten, mit Rücksicht auf grössere oder geringere Schwankungen des Gehaltes die angegebenen Ausgleichsgrenzen zu erweitern oder zu verengern.

¹) Nach den Beschlüssen der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft (Futtermittel-Abteilung).

ad 2. Analysenspielraum.

Ein Analysenspielraum soll nur bewilligt werden, wenn ein solcher zwischen dem Käufer und Verkäufer vereinbart worden ist, wozu indessen der Vermerk: "vorbehaltlich des Spielraums" (Latitüde) genügen soll. Dieser besagt: "dass von dem in den Futtermitteln enthaltenen Rohprotein bis zu einem Mindergehalt von $1^1/2$ 0/0, bei Fett bis zu $1^1/2$ 0/0 noch keine Entschädigung gewährt werden soll. Übersteigt jedoch der Fehlbetrag $1^1/2$ 0/0 bei Rohprotein oder $1^1/2$ 0/0 bei Fett, so wird der volle Fehlbetrag in Anrechnung gebracht."

Wenn die Entschädigung unter Berücksichtigung des Analysenspielraums stattfindet,

fällt der Ausgleich weg, und umgekehrt.

Für die Berechnung der Entschädigung wird das Geldwertsverhältnis von 1 Teil

Rohprotein zu 1 Teil Rohfett gleichgesetzt.

Der Wert von 1 Teil Kohlenhydraten bezw. stickstofffreien Extraktstoffen wird auf dem Wege der Differenzrechnung auf Grund der von dem Verbande der landwirtschaftlichen Versuchsstationen auszuführenden Berechnungen festgestellt.

Für die Berechnung des Wertes bezw. der Entschädigung der mit garantierten Gehalten in den Handel kommenden Futtermittel kommen nur diejenigen Nährstoffe in Betracht, auf welche sich die Garantie erstreckt.

- 4. Werden Futtermittel nach "Prozenten der einzelnen Nährstoffe" gehandelt, so fällt jeder Spielraum und jeder Ausgleich fort.
- 5. Nachweislich der Bezeichnung des Futtermittels nicht entsprechende, verdorbene, ungesunde oder mit minderwertigen Stoffen untermengte Ware ist vom Verkäufer auf Verlangen ohne weiteres unter Ersatz der dem Käufer erwachsenen Unkosten zurückzunehmen.
- 6. Die Festsetzung des Gehaltes der Futtermittel erfolgt durch die zwischen Verkäufer und Käufer vereinbarten Versuchsstationen, die zum Zwecke der Untersuchung an die Versuchsstationen zu sendenden Proben sind nach Massgabe der folgenden Bestimmungen zu entnehmen:

Probenahmebestimmungen.

- 7. Die Probenahme hat von dem Empfänger oder dessen Beauftragten an der Bahnbezw. Wasserstation oder innerhalb dreier Tage nach dem Eintreffen am Empfangsort entweder im Beisein eines Vertreters des Lieferanten oder unter Mitwirkung einer unparteiischen, mit diesen Bedingungen vorher bekannt zu machenden Persönlichkeit nach folgendem Verfahren zu geschehen:
- a) Bei Ölkuchen sind von verschiedenen Stellen mindestens 12 ganze Kuchen zu entnehmen; diese sind durch den vollkommen gereinigten Ölkuchenbrecher oder auf sonst geeignete Weise in etwa wallnussgrosse Stücke zu zerschlagen, und ist aus dieser zerkleinerten Masse nach ihrer gründlichen Mischung ein Muster von 2 kg zu entnehmen.

Eine weitergehende Zerkleinerung der Probe ist zu vermeiden.

b) Bei Körnern, Mehlen, Kleien und dergl. sind mittelst eines geeigneten Probeziehers, welcher in der Längsrichtung der liegenden Säcke einzuführen ist, oder, falls ein solcher nicht vorhanden ist, mittelst eines Löffels oder einer kleinen Schaufel (nicht mit der Hand) aus $15\,^{\circ}/_{\circ}$ der Säcke oder mehr, mindestens aber aus 5 Säcken (bei weniger als 5 Säcken aus jedem Sack) Probe zu ziehen und zwar aus verschiedenen Schichten (nicht lediglich aus der Mitte).

Sollten diese Einzelproben 2 kg wesentlich überschreiten, so sind dieselben auf einem reinen, horizontal ausgebreiteten Papierbogen sorgfältig zu mischen, die Mischung in eine etwa 2—3 cm dicke Schicht auszubreiten und ein entsprechender Ausschnitt im Gewicht von 2 kg aus der ausgebreiteten Masse zur Probe heranzuziehen. Hierbei ist besonders darauf zu achten, dass auch die feineren Teile, welche, wie z. B. Sand, nach der Durchmischung sich weniger in den obersten Schichten der ausgebreiteten Probe, dagegen mehr in der untersten, direkt das Papier berührenden vorfinden, nicht zurückgelassen werden. In der Probe vorkommende Klumpen und Zusammenballungen sind nicht zu zerdrücken.

Nasse oder beschädigte Säcke sind von dieser Probenahme auszuschliessen, aus den selben ist vielmehr eine gesonderte Probenahme zu bewerkstelligen. Es ist auch zulässig

die vorgeschriebene Anzahl Säcke zu stürzen, auf einer reinen Unterlage den Inhalt zu mischen, die Mischung in eine ca. 1 Fuss hohe Schicht zu formen und daraus an verschiedenen, mindestens 20 Stellen (nicht vom Rande) mittelst einer Schaufel in der oben beschriebenen Weise Probe zu ziehen.

In wichtigen Differenzfällen ist diese Art der Probenahme besonders zu empfehlen. Liegt die Ware in losen Haufen, so ist sie ebenfalls zunächst in eine ca. 1 Fuss hohe Schicht zu formen und daraus wie oben angegeben, Probe zu ziehen.

- c) Es sind von den gezogenen Mustern 3 Teilproben, jede von mindestens 500 g zu bilden. Diese sind in trockenen, reinen und nicht porösen Gefässen (möglichst Blechoder Glasgefässen) zu verpacken, luftdicht zu verschliessen, gemeinschaftlich zu versiegeln und mit Inhaltsangabe zu verschen.
- d) Es ist die vorstehende Probenahmeanweisung nebst Attestformular vom Verkäufer mit der Ware zu liefern, in welchem Verkäufer Marke, Sackzahl, Gewicht und Gehaltsgarantie anzugeben hat. Das Formular ist bei der Probenahme auszufertigen und von dem Probezieher und Zeugen gemeinschaftlich zu unterschreiben. In Streitfällen werden nur solche Proben als giltige angesehen, bei welchen die Ausfertigung eines solchen Attestes erfolgte.

Vereinbarungen für die Beurteilung der Futtermittel. 1)

- 1. Die qualitative Prüfung aller Futtermittel auf Sand bezw. mineralische Beimengungen ist obligatorisch zu machen, und sobald die Vorprüfung die Anwesenheit von mehr als normalen Mengen ergiebt, die quantitative Bestimmung durch Veraschen und Ausziehen mit Salzsäure auszuführen, und von dem Ergebnis dem Einsender Mitteilung zu machen, wenn der Gehalt 10/0 oder mehr beträgt.
- 2. Der ständige Ausschuss für Futtermittel schlägt vor, dass bei jeder Kleienuntersuchung angegeben werde, ob anscheinend unverletzte Unkrautsamen vorhanden sind oder nicht. Bei dem Vorhandensein solcher ist darauf aufmerksam zu machen, dass ein derartiger Befund auf Zusatz bezw. Verfälschung mittelst Kornausputz hinweist.

Es bleibt dabei überlassen, die Zahl (event. die Arten) der anscheinend unverletzten

Unkrautsamen zu bestimmen und auf 1 Kilo berechnet anzugeben.

3. Ergiebt die mikroskopische Untersuchung einer Kleie, dass Brandpilzsporen mehr als vereinzelt vorkommen, so ist der Einsender darauf und auf die event. Schädlichkeit derselben aufmerksam zu machen.

Geldwertsberechnung der Futtermittel und Minderwertsberechnung bei Mindergehalt,

Der Futtergeldwert der Futtermittel ist vorwiegend durch den Gehalt der drei Nähr stoffgruppen: Protein, Fett, und N-freie Extraktstoffe (oder Kohlenhydrate) bedingt. Zwar besitzen die Futtermittel je nach dem Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali gleichzeitig einen Düngergeldwert, indes kann dieser ausser acht gelassen werden, weil sich derselbe in den einzelnen Wirtschaften ausserordentlich verschieden gestaltet.

Für die Frage des Futtergeldwertes können nur Futtermittel von gleichartiger Beschaffenheit und Konstitution, besonders was den Grad der Verdaulichkeit anbelangt, in

Betracht gezogen werden.

Diese gleichartige Beschaffenheit trifft im grossen und ganzen nur für die gewerblichen Abfälle, die sogen. Kraftfuttermittel zu; denn in ihnen sind die Nährstoffe in wesentlich gleichem Grade der Verdaulichkeit enthalten. Auch wird durchweg nur für diese als die gangbarsten Handelswaren eine Futtergeldwertsberechnung verlangt; für die in den Wirtschaften selbst produzierten Futtermittel (Rauhfutter, Wurzelgewächse etc.) lässt sich bei den grossen Schwankungen der Produktionskosten kein allgemein gültiger Futtergeldwert aufstellen.

Der Futtergeldwert der Handels- oder Kraftfuttermittel ist selbstverständlich von den jeweiligen Marktpreisen bedingt, aber das nicht allein, sondern auch das Wertsverhältnis zwischen Protein, Fett und N-freien Extraktstoffen schwankt je nach den Markt-

¹⁾ Nach den Beschlüssen des Verbandes landw. Versuchsstationen i. D. R.

preisen. Denn offenbar werden diese 3 Nährstoffe nicht gleich hoch bezahlt, da an sich die protein- und fettreichen Handelsfuttermittel schon nach ihrem spärlicheren Vorkommen und ihrer grösseren Bedeutung für die Ernährung höher im Preise stehen, als die an N-freien Extraktstoffen reichen Futtermittel; es ist daher einleuchtend, dass das Protein und Fett gegenüber den N-freien Extraktstoffen einen um so höheren Wert besitzt, je höher der Marktpreis der protein- und fettreichen Futtermittel gegenüber den an N-freien Extraktstoffen reichen ist und umgekehrt. Man ist jetzt überein gekommen, den Geldwert von Protein und Fett als gleich anzunehmen und zwischen Protein: Fett: N-freien Extraktstoffen ein Wertsverhältnis von 3:3:1 zu Grunde zu legen. 1)

Um auf Grund dieses Wertsverhältnisses den Futtergeldwert von Futtermitteln zu berechnen und die Frage zu beantworten, welches der angebotenen Futtermittel das preiswürdigste ist, multipliziert man den Protein- und Fettgehalt mit 3, den an N-freien Extraktstoffen mit 1, addiert die einzelnen Futterwerteinheiten und dividiert mit der Gesamtsumme dieser in den verlangten Preis, um den Preis der Futterwerteinheit zu finden.

Ist z. B. die Wahl zwischen Raps- und Erdnusskuchen mit folgendem Garantie Gehalt und Preise:

	Wasser	Protein	Fett	N-freie Extraktstoffe	Holzfaser	Asche	Preis für 100 kg
	%	%	%	%	%	%	M.
Rapskuchen	11,2	31,1	9,9	29,2	11,2	7,4	14,50
Erdnusskuchen .	11,2	45,5	7,5	25,6	5,6	4,6	15,10,
so ergiebt sich:							

										Kapskuchen
Protein										$31,1 \times 3 = 93,3$
Fett										$9,9 \times 3 = 29,7$
N-freie	Ext	rak	tst	offe						$29,2 \times 1 = 29,2$
Summe	der	Fn	tte	rw(rt	ein	hei	ten	١.	152,2.
										Erdnusskuchen
Protein										$45,5 \times 3 = 136,5$
										$7.5 \times 3 = 22.5$
N-freie	Ext	rak	tsto	offe						$25,6 \times 1 = 25,6$
Summe	der	Fu	tte	rwe	ert	ein	hei	ten	١.	184,6.

Demnach kostet 1 Futterwerteinheit:

Rapskuchen =
$$\frac{14,50}{152,2}$$
 = 9,5 Pf., Erdnusskuchen = $\frac{15,10}{184,6}$ = 8,2 Pf.;

es sind also die Erdnusskuchen nicht unerheblich preiswürdiger als Rapskuchen.

Hier ist dieser Vergleich unbedingt zulässig, weil beide Futtermittel von ähnlicher Konstitution und Nährwirkung sind. Weniger zulässig ist bei der verschiedenen Konstitution ein Vergleich zwischen den Ölkuchen und Kleien; auch legt die eine Wirtschaft nur Wert auf Ankauf von Protein und Fett, eine andere nur Wert auf Ankauf von N-freien Extraktstoffen; im ersteren Falle sind daher die N-freien Extraktstoffe, in letzterem Protein und Fett eine wertlose Beigabe. Indes bilden derartige Fälle Ausnahmen und lassen sich die 3 Nährstoffe in den Handelsfuttermitteln einmal nicht trennen. Wer nur Protein und Fett zu kaufen wünscht, der wird von selbst seine Wahl zwischen den an diesen Bestandteilen reichen Futtermitteln treffen, und wer nur N-freie Extraktstoffe zu erhalten wünscht, der wird selbstverständlich unter den hieran reichen Futtermitteln wählen.

Es behält darum ein mittleres Wertsverhältnis zwischen den 3 Nährstoffen seine volle Bedeutung, wenngleich zugegeben werden muss, dass die Ermittelung desselben aus den Preisen und der Zusammensetzung der gangbarsten Handelsfuttermittel bis jetzt noch mit manchen Mängeln behaftet ist; denn abgesehen davon, dass es schwer hält, wirkliche mittlere Marktpreise zu erlangen, muss auch unter den Futtermitteln eine nahezu gleiche Anzahl von je an Protein, an Fett und an N-freien Extraktstoffen reichen Futtermitteln

Vergl. Preuss. Landw. Jahrbücher 1880, S. 805, 1883, S. 849, 1887, S. 281.
 Landwirtschaftliche Stoffe, 2. Auflage.

zur Berechnung herangezogen werden, um ein brauchbares wahrscheinliches Wertsverhältnis von Protein: Fett: N-freien Extraktstoffen zu erhalten.

Nehmen wir aber das obige Wertsverhältnis als das wahrscheinlich richtigste an, so ist im Falle einer **Minderlieferung** die Berechnung der Grösse der Rückvergütung oder Preisermässigung eine einfache; sind z. B. für einen Erdnusskuchen bei einem vereinbarten Preise von 15,10 M. für 100 kg:

emoniten 11cist	701 10,1	io si. iui	Prote		Fet	t	N-freie Extraktstoffe
			%		%		%
ga	rantiert .			_	7,5)	25,6
ge	liefert nu	r	42,	7	6,8		29,0,
so berechnet sic	h wie obe	en:					
							Nach der Garantie:
Pr	otein						$45,5 \times 3 = 136,5$
$\mathbf{F}\epsilon$	ett						$7,5 \times 3 = 22,5$
							$25,6 \times 1 = 25,6$.
	mme der						184,6
							Nach der Lieferung:
Pr	otein						$42,7 \times 3 = 128,1$
Fe	tt						$6.8 \times 3 = 20.4$
	freie Extr						
	mme der						177,5,

es fehlen daher an der Garantie 7,1 Futterwerteinheiten; da nach der Garantie eine Futterwerteinheit $\frac{15,10}{184,6} = 8,2$ Pf. kostet, so beträgt der Mindergeldwert der gelieferten Ware $8,2 \times 7,1 = 5,8$ Pf. für 100 kg.'

Seit einigen Jahren pflegt bei den Ölkuchen nur die Summe von Protein + Fett garantiert zu werden; dieses ist leider ein Missbrauch geworden und sollte in Zukunft nicht mehr zugelassen werden.

. Wenn sich, wie häufig, die Lieferanten eine "Latitüde" ausbedungen haben, so ist diese zu berücksichtigen.

Lautet z. B. die Garantie für Erdnusskuchen auf $55\,^0/_0$ Protein + Fett bei einer ausbedungenen Latitüde von $2\,^0/_0$ (d. h. für 100 dieser Nährstoffe), so braucht keine Rückvergütung einzutreten, wenn $53,9\,^0/_0$ Protein + Fett in der gelieferten Ware gefunden worden sind; hat die Analyse aber nur $53,4\,^0/_0$ Protein + Fett ergeben, so muss für den vollen Mindergehalt Rückvergütung geleistet werden.

Richtiger aber ist, bei Kaufabschlüssen für jeden einzelnen Nährstoff eine feste Garantie zu verlangen und ein Wertsverhältnis zwischen den 3 Nährstoffen zu vereinbaren mit der Massgabe, dass bis zu einer gewissen Grenze der Fehlbetrag an den Werteinheiten des einen Bestandteiles durch einen Mehrbetrag an den Werteinheiten des anderen Bestandteiles wie oben ausgeglichen werden darf (vergl. S. 334 u. 335).

Milch und Molkerei-Erzeugnisse.

Untersuchung der Vollmilch.

Vorbemerkungen.

Unter Milch im landläufigen Sinne des Wortes versteht man nach W. Fleischmann die in den Brustdrüsen der weiblichen Haussäugetiere nach einem Geburtsakte längere Zeit über zur Ausscheidung kommende, durch regelmässiges, ununterbrochenes und vollständiges Ausmelken gewonnene, allbekannte und seit den ältesten Zeiten als Nahrungsmittel hochgeschätzte Flüssigkeit.

Die wesentlichsten Bestandteile der Milch aller Säuger sind: Wasser, Nh-Substanz (Kasein, Albumin, Molkenprotein), Fett, Milchzucker, Salze, neben spurenweise oder in untergeordneter Menge vorkommenden Stoffen wie Citronensäure, Amylumdextrin etc.

Für die Milchuntersuchung und Beurteilung ist zu berücksichtigen, dass der Gehalt an vorstehenden Bestandteilen, die Zusammensetzung der Milch, sehr verschieden sein kann und für die Kuhmilch, welche als Handelsware vorwiegend in Betracht kommt, abhängig ist:

- 1. Von der Rasse: Niederungsvieh giebt z. B. eine reichlichere Menge, Gebirgsvieh dagegen eine an Trockensubstanz und Fett reichere Milch. Auch ist die Individualität von Einfluss.
- 2. Von der Art des Melkens: Die zuerst ermolkene Milch ist wesentlich fettärmer als die zuletzt ermolkene; nur das gesamte durchgemischte Gemelke aus allen Zitzen bildet die Milch.
- 3. Von der Melkzeit: Bei 3maligem Melken ist die Morgenmilch fettärmer als die Mittag- und Abendmilch; letztere hat häufig einen um $1,0^{\circ}/_{0}$, zuweilen auch um $1,5^{\circ}/_{0}$ höheren Fettgehalt. Bei 2maligem Melken hat bald die Morgen-, bald die Abendmilch einen höheren Fettgehalt, je nachdem mehr oder weniger als 12 Stunden zwischen den beiden Melkzeiten verstrichen sind; die Unterschiede betragen bei Stallfütterung im Winter nicht mehr wie $0,5^{\circ}/_{0}$, im Sommer bei Weidegang oder Grünfütterung können sie bis zu $1^{\circ}/_{0}$ steigen.
- 4. Von der Art und Menge des Futters: Wasserreiche Futtermittel wie Rüben, Schlempe, Pülpe bedingen eine wässerige Milch; proteinreiche Futtermittel liefern im allgemeinen eine gehaltreichere, fettreiche Futtermittel mit leicht verdaulichem Fett eine fettreichere Milch. (Soxhlet.)

Plötzlicher Futterwechsel ruft ebenso wie Witterungs- und Temperaturwechsel bei Weidegang eine Veränderung in der Zusammensetzung der Milch hervor, welche 8-14 Tage anhalten kann.

5. Vom Wohlbefinden der Tiere: Starke Bewegung wie Arbeit beeinträchtigt den Fettgehalt der Milch; auch die sexuelle Erregung (das Rindern) ist von Einfluss auf die Zusammensetzung der Milch. Vor allen Dingen nimmt die Milch bei Krankheiten wie Maul- und Klauenseuche, Rinderpest, Lungenseuche etc. eine abnorme Beschaffenheit an.

Hierzu gesellen sich noch:

- 6. Eine Reihe Milchfehler, die
- a) einerseits auf eine Abnormität in der Milchabsonderung zurückzuführen sind, wie die blutige Milch auf eine Erkrankung des Euters oder der Nieren, die salzige oder röste Milch auf eine Vermehrung des Kochsalzes unter Zurücktreten von Phosphaten und des Milchzuckers;
- b) andererseits durch Bakterien einige Zeit nach dem Melken verursacht werden, so z. B. die blaue Milch durch Bacillus cyanogenus Hüppe, die rote Milch durch Bacillus prodigiosus, Sarcina rosea Menge etc., die fadenziehende oder schleimige Milch durch eine Coccus- oder Actinobacter-Art, oder Bacillus lactis viscosus Adametz etc., die bittere Milch durch Bacillus lactis amari Weigmann und verschiedene andere Mikroorganismen; die käsige, seifige, gärende und faulige Milch, Fehler, die ebenfalls auf das Auftreten von Bakterien zurückzuführen sind.

Abgesehen von Milchfehlern und Milch von kranken Kühen kann die Zusammensetzung derselben aus den erstgenannten Gründen in Einzelfällen in ziemlich weiten Grenzen schwanken, nämlich nach zahlreichen Analysen:

		Spec. Gew.	Wasser	Kasein %	Albumin	Fett	Milchzucke:	r Salze
Minimum		(1,0264)	80,32	1,79	0,25	1,67	2,11	0,35
Maximum		(1,0370)	90,69	6,29	1,44	6,47	6,12	1,21
Mittel .		1,0316	87,40	3,02	0,50	3,59	4,78	0,71

Unter normalen Verhältnissen schwankt der Gehalt an Wasser nur von 85.8 bis $89.5\,^{\circ}/_{0}$, der an Kasein + Albumin von $3.0-4.0\,^{\circ}/_{0}$, der an Fett von $2.5-4.5\,^{\circ}/_{0}$, an Milchzucker von $3.5-5.5\,^{\circ}/_{0}$, an Salzen von $0.6-0.9\,^{\circ}/_{0}$, specifisches Gewicht bei $15\,^{\circ}$ von 1.029-1.033. Weiterhin ist zu beachten, dass beträgt:

Mittel Schwankungen

 Fettgehalt der Milchtrock Fettfreie Trockensubstanz 	,	
3. Specifisches Gewicht bei	15°:	
a) der Milchtrockensubstanz	b) der fettfreien Milch- trockensubstanz	c) des Serums
1,33	1,600	1,026—1,027.

Die Milch wird häufig verfälscht und zwar:

- 1. durch Zusatz von Wasser,
- 2. durch grösseren oder geringeren Fettentzug (Entrahmung) oder Zusatz von entrahmter zu Vollmilch,
 - 3. durch gleichzeitige Entrahmung und Wasserzusatz.

Hierzu gesellt sich noch:

4. der Zusatz von Konservierungsmitteln (Natriumkarbonat, Borsäure, Salicylsäure, Benzoesäure, Formaldehyd).

Zum Nachweis der Verfälschungen unter 1, 2 und 3 sind folgende Bestimmungen und Berechnungen:

- a) unbedingt notwendig:
 - 1. des specifischen Gewichtes bei 150 (s),
 - 2. des Fettgehaltes (f),
 - 3. der Trockensubstanz (t),
 - 4. des specifischen Gewichtes der Trockensubstanz (m), bezw. des Fettgehaltes der Trockensubstanz,
 - 5. der fettfreien Trockensubstanz;

- b) wünschenswert:
 - 1. des specifischen Gewichtes des Serums,
 - 2. der Mineralstoffe,
 - 3. der qualitative Nachweis der Salpetersäure.

Unter Umständen ist ausser Prüfung auf die genannten Konservierungsmittel auch die Feststellung des Säuregrades der Milch von Belang.

Für eine vollständige Untersuchung der Milch ist ferner noch erforderlich: die Bestimmung des Milchzuckers und der Stickstoffsubstanzen (bezw. Trennung der letzteren).

Untersuchungsmethoden für Milch.

Die Richtigkeit der Beurteilung einer Milch hängt in erster Linie von der richtigen Probenahme ab. Da sich die Milch bei ruhigem Stehen unter Abscheidung des Rahmes entmischt, so ist bei der Entnahme von Proben für die Untersuchung die Milch vorher durch Umrühren oder besser durch mehrmaliges Umgiessen von einem (reinen) Gefäss in ein anderes sorgfältig zu mischen und die entnommene Probe von etwa ¹/₂—1 1 thunlichst schnell ¹) der Untersuchungsstelle einzusenden.

Auch beim Abwägen der Milch für die einzelnen Bestimmungen ist dieselbe jedesmal unmittelbar vorher gründlich durchzumischen.

1. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Das specifische Gewicht der Milch darf erst einige Stunden nach dem Melken²) und muss bei 15° oder doch bei Wärmegraden von 10—20° bestimmt werden; in letzterem Falle ist dasselbe auf 15° umzurechnen.

Chr. Müller hat eine Tabelle angefertigt, aus der man die über oder unter 15° ermittelten Zahlen auf das wirkliche specifische Gewicht bei 15° durch Ablesen erfahren kann (vergl. Tabelle IX No. 1 und 2 am Schluss).

Für die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Milchserums empfiehlt sich in erster Linie, die Milch in verschlossenen Flaschen auf natürliche Weise gerinnen zu lassen und durch ein trocknes Filter vom Quark abzufiltrieren. Erfolgt die Gerinnung nicht freiwillig, so versetzt man die abgewogene Menge Milch mit einigen Tropfen 20% iger Essigsäure, erwärmt unter Bedecken der Flasche kurze Zeit auf 40% und ersetzt nach dem Erkalten das etwa verdunstete Wasser.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes können dienen:

- a) das Pyknometer,
- b) die Westphal'sche oder eine ähnliche, auf demselben Prinzip beruhende Wage,
- c) hinreichend genaue Laktodensimeter, d. h. Aräometer, die das specifische Gewicht noch auf 4 Decimalen genau anzeigen und welche ebenso wie die Westphalsche Wage mittelst des Pyknometers auf ihre Richtigkeit geprüft sind.
- a) Bestimmung des specifischen Gewichtes mit dem Pyknometer. Für die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch ist ein Pyknometer von umstehender Form (Fig. 146) und etwa 30-50 ccm Inhalt sehr geeignet.

¹) Einer Gerinnung während der Versendung und bei längerem Aufbewahren kann durch Zusatz von Kaliumbichromat (nach Allen) oder von Kupferammoniumsulfat oder von Formaldehyd vorgebeugt werden.

²⁾ Die frisch ermolkene Milch erfährt nämlich, sei es infolge Quellens des Kaseins, sei es infolge allmählichen Erstarrens des Fettes, eine geringe Verdichtung.

Zuerst bestimmt man den genauen Rauminhalt desselben, indem man zuvor das Gewicht des trockenen Kolbens feststellt, alsdann vollständig mit destilliertem Wasser von 15° füllt. das überschüssige Wasser durch die feine Kapillarröhre des eingeschliffenen Glasstopfens austreten lässt und, nachdem man möglichst schnell das Kölbehen durch Abputzen mittelst Fliesspapier von anhaftender Feuchtigkeit gereinigt hat, wieder wägt.



Fig. 145. Pyknometer.

Flg. 146. Pyknometer.

Nach Füllung des Kölbchens mit der gut gemischten Milch, die auf 15° gebracht sein muss, erhält man durch abermaliges Wägen das Gewicht der gleichen Raummenge Milch, worauf man durch einfache Division des Gewichtes der Milch durch das des Wassers das specifische Gewicht der Milch erfährt.

Statt dieses Pyknometers (Fig. 145) kann man sich auch solcher mit eingesetztem Thermometer und Seitenrohr bedienen (Fig. 146).

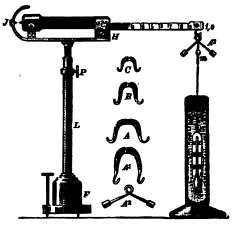
- b) Mit der Westphal'schen Wage. Dieselbe besteht:
- 1. Aus dem Stativ mit hohlem Leitungsrohr L und mit rundem Fuss F, welchem letzteren zum horizontalen Einstellen der Wage eine Schraube eingesetzt ist. Das Leitungsrohr L ist hohl und kann der Wagebalken durch die Schraube P hoch und niedrig eingestellt werden (Fig. 147)
- 2. Aus dem auf der Achse H ruhenden Wagebalken mit den auf der rechten Seite versehenen Zahlen 1 10 neben den Einschnitten, in welche die Reiter gehängt werden. Auf der anderen Seite befindet sich in derselben Horizontalen eine Spitze bei J, die als Nullpunkt für die Einstellung des Balkens beim Wägen dient.
- 3. Aus dem an einem Platindraht m und n hängenden Schwimmer oder Senkkörper, welcher ein kleines Thermometer von ungefähr 90 mm Länge und 9 mm Durchmesser bildet und eine Marke für die Normaltemperatur 15° enthält.
- 4. Aus mehreren verschieden grossen Gewichten in Form von Reitern, von denen die 3 grössten A, A_1 und A_2 gleich sind dem Gewicht des vom Senkkörper verdrängten destillierten Wassers bei 15° , die anderen kleineren um das 10 fache jedesmal geringer als das nächst vorhergehende grössere, also B=0,1 von A, C=0,01 von A etc. Das Gewicht A_2 ist mit einer Öse versehen und wird nur bei Flüssigkeiten mit höherem specifischen Gewicht als 1,0 gebraucht; wenn man es in den Haken hängt (wie bei Fig. 147), so hat man das specifische Gewicht = 1,0. Die anderen Gewichtsstücke haben eine Schärfe, um mit dieser auf den tiefsten

Punkt der Kerben gehängt werden zu können; ferner an den Enden Haken, damit sie sich bei wiederkehrenden Decimalen (z. B. 0,8877) aneinander hängen lassen. Fig. 148 giebt die specifischen Gewichte bei verschiedener Lage der Reiter an. Es kann noch die vierte Decimalstelle ermittelt werden.

5. Aus einem Cylinder von 80 ccm Inhalt.

Zur Benutzung der Wage wird der Wagebalken in das Stativ gelegt, die Thermometerspindel in den Haken des Balkens hineingehängt und durch die Schraube des Fusses die Wage genau horizontal eingestellt.

Man senkt darauf die Spindel in die auf 15° temperierte Flüssigkeit soweit ein, dass bei horizontaler Lage des Wagebalkens die über der Spindel befindliche Öse nebst dem unten umgeschlungenen Platindraht eben noch in die Flüssigkeit eintaucht. Der Punkt, bis zu welchem der Platindraht eintauchen soll, ist nötigenfalls durch vorheriges Einstellen in destilliertes Wasser von 15° so zu ermitteln, dass durch Einhängen des Gewichtes A₂ (Fig. 147) genau Gleichgewicht hergestellt wird. Die Einstellung wird durch die Schraube P bewirkt.





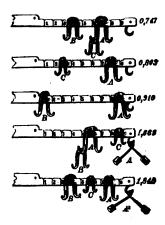


Fig. 148.

Hängt die Spindel so bis zur richtigen Tiefe in einer Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, so setzt man in die Einschnitte des Wagebalkens auf der rechten Seite so viel von den Gewichten A, B etc. auf, bis der Wagebalken wieder in die horizontale Lage gebracht ist, d. h. auf den Nullpunkt J einspielt; der grösste Reiter bedeutet hierbei die erste Decimalstelle, der zweitgrösste die zweite Stelle, der kleinste die vierte Decimalstelle.

Bei Flüssigkeiten, die schwerer sind als Wasser, wird der mit einer Öse versehene grosse Reiter A, in den vorderen Haken des Wagebalkens eingehängt.

Um die Richtigkeit der Gewichtsstücke A_2 , A_1 und A zu prüfen, stellt man (wie in Fig. 147) durch Einhängen von A_2 für destilliertes Wasser von $15\,^0$ Gleichgewicht her, und versucht in derselben Weise, ob das Gleichgewicht durch Vertauschen von A_2 mit A_1 und A bestehen bleibt.

Um die Richtigkeit der Teilung zu prüfen, hängt man weiter A_1 auf 9, A auf 1 oder A auf 7, A_1 auf 3 oder beide auf 5 etc.; in allen Fällen durch Kombination beider Reiter zu 10 muss bei richtiger Einteilung das Gleichgewicht bestehen bleiben.

In ähnlicher Weise prüft man die Richtigkeit der Gewichtsstücke B und C, nämlich ob $B=\frac{1}{10}$ A und $C=\frac{1}{10}$ B ist. Man hängt A auf 9 und B auf 10, wodurch Gleich-

gewicht hergestellt werden muss, wenn vorher durch A auf 10 Gleichgewicht war; dasselbe muss bei Richtigkeit der Gewichtsstücke (der Reiter) der Fall sein, wenn man A und B auf 9 und C auf 10 hängt etc.

Was bei Bestimmung des specifischen Gewichtes ganz frischer Milch zu beachten ist, habe ich bereits S. 341 angegeben.

c) Mit der Milchwage oder dem Laktodensimeter. 1) Die Quevennesche, von Chr. Müller verbesserte Milchwage oder das Laktodensimeter ist nicht-

anders als ein Aräometer, an dessen Spindel sich nur die 2. und 3. Decimalstelle hinter den hinzu zu denkenden Zahlen 1,0 befinden, so dass 29 ein specifisches Gewicht von 1,029, die Zahl 30 ein solches von 1,030 bedeutet etc. Diese Zahlen heissen auch Laktodensimetergrade oder einfach Grade. Fällt das specifische Gewicht für die ganze Milch (rechte Seite der Spindel) in die Grenzen 29 -34 (also 1,029 1,034 specifisches Gewicht), so ist die Milch als rein zu bezeichnen; fällt dasselbe in die Grenzen 26—29 (also 1,026 1,029 specifisches Gewicht), so kann man einen Zusatz von ungefähr $^{1}/_{10}$ Wasser d. h von $10^{0}/_{0}$ annehmen; liegt das specifische Gewicht zwischen 23 bis 26 (also 1,023—1,026), so beträgt der Wasserzusatz ungefähr $^{2}/_{10}$ oder 20 $^{0}/_{0}$ etc. 2

Tabelle IX No. 1 und 2 am Schluss giebt die von Chr. Müller berechneten Korrektionszahlen an, welche sich ergeben, wenn die bei anderen als 15° abgelesenen Grade auf 15° umgerechnet werden müssen, und zwar für ganze wie für abgerahmte Milch.

Die Quevenne-Müller'sche Senkwage ist nämlich auch gleichzeitig für Untersuchung der abgerahmten Milch eingerichtet. Die Zahlen für etwaigen Wasserzusatz finden sich an der linken Seite der Spindel.

Wenn die Milch durch Abrahmen das specifisch leichtere Fett verliert, so nimmt die des Fettes beraubte abgerahmte oder sogen. blaue Milch ein höheres specifisches Gewicht an. Im allgemeinen liegt das specifische Gewicht der abgerahmten Milch um 0,02—0,0351 = 2—3½ 0 höher, als das der entsprechenden Vollmilch, und schwankt von 1,0325—1,037. Die Reinheitsgrade für die abgerahmte Milch liegen daher niedriger als die für reine ganze Milch Wenn das specifische Gewicht irgend einer zu untersuchenden Milch zwischen 29—33 (also 1,029 bis 1,033) liegt, so bedeutet dieses für ganze Milch Reinheit, für abgerahmte dagegen einen Zusatz von ungefähr ½ Wasser

Fig. 149. Quevenne'sche Senkwage.

oder $10^{\circ}/_{0}$, und wenn das specifische Gewicht zwischen 26 und 29 fällt, so würde das für ganze Milch einen Wasserzusatz von ungefähr $10^{\circ}/_{0}$ ($^{1}/_{10}$), für abgerahmte Milch dagegen von ungefähr $20^{\circ}/_{0}$ ($^{2}/_{10}$) bedeuten.

Es ist daher sehr leicht möglich, abgerahmte Milch durch Zusatz von Wasser auf das specifische Gewicht der ganzen frischen zu bringen; die Bestimmung des specifischen Gewichtes allein giebt uns demnach noch keinen hinreichen-

¹⁾ Genaue Laktodensimeter mit den vierten Decimalen werden nach den Angaben Fr. Soxhlets von der Firma Joh. Greiner in München, Neuhauserstr. 49, angefertigt.

²⁾ Diese Angaben des Laktodensimeters haben jedoch keine Bedeutung für die definitive Beurteilung des Wasserzusatzes (vergl. weiter unten).

den Beweis, dass die Milch rein und unverfälscht ist, es muss gleichzeitig eine Fettbestimmung derselben nebenher gehen.

2. Bestimmung des Fettes der Milch.

Für die Bestimmung des wichtigsten Bestandteiles der Milch, des Fettes, sind eine ganze Anzahl von Verfahren in Vorschlag gebracht, von denen die einen auf einer Absonderung und Wägung (gewichtsanalytisches Verfahren), die anderen auf Volumenmessung (Laktokrit- und Centrifugen-, Marchand-Tollens-Verfahren) oder auf der Ermittelung des specifischen Gewichtes der ätherischen Fettlösung (Soxhlets aräometrisches Verfahren), wiederum andere auf der Durchsichtigkeit der in bestimmter Weise verdünnten Milch (optische Prüfungsverfahren) beruhen. Von diesen Verfahren sind die letzteren ausnahmslos zu verwerfen. In allen Fällen an wendbar und sicher ist:

a) das gewichtsanalytische Verfahren:

a) Das Sand- (Gips-), Bimstein- etc. Verfahren.

20—25 g Milch werden im Hoffmeister'schen Glasschälchen mit etwa 10 gausgeglühtem Sand (und 1 g gebranntem Gips) 1) oder mit entsprechenden Mengen ausgeglühten Bimsteinpulvers, Asbestes oder Glaspulvers unter öfterem Umrühren mit einem dünnen, beiderseits zugeschmolzenen Glasröhrchen auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, Schale nebst Inhalt in einem Mörser sorgfältig zerrieben und das Pulver in eine Papierhülse gebracht, welche im Soxhlet'schen, kontinuierlich wirkenden Extraktionsapparat mit Äther gegen 5 Stunden ausgezogen wird. Das vorher gewogene Kölbchen, welches das gesamte Fett der angewendeten Milch enthält, wird nach Verdunstung des Äthers 1 Stunde lang im Dampftrockenschrank getrocknet und darauf gewogen. Die Gewichtszunahme giebt die Fettmenge an.

Statt die Milch im Hoffmeister'schen Glasschälchen einzudampfen und diese mit zu zerreiben, kann man dieselbe auch in Nickel-, Zinn- oder Porzellanschalen eintrocknen; man muss dann aber mehr und so viel von den genannten Trockenmitteln nehmen, dass sie die zugewogene Milch vollständig einschliessen, ferner fleissigst rühren, damit sich keine Milchbestandteile fest an die Schalenwandung ansetzen; im übrigen wird wie vorhin verfahren und Schale wie Mörser mit dem Äther, der zur Ausziehung dient, ausgewaschen, indem der Äther in die offene, im Soxhlet'schen Extraktionsrohr befindliche Papierhülse gegossen wird.

B) Das Adams'sche Verfahren mit Papier als Trockenmittel.

10—12 g Milch werden nach einer neueren Verbesserung³) aus einer kleinen gewogenen und später zurückzuwiegenden Spritzflasche mit Milch auf einen horizontal ausgespannten, 560—570 mm langen, 65 mm breiten, vorher mit Äther von Fett befreiten³) und getrockneten Papierstreifen aufgespritzt. Nachdem letzterer

¹) Die Eintrocknung mit nur gebranntem Gips empfiehlt sich nicht, weil derselbe für sich etwas an Äther abgiebt; denn die Ausziehung der mit gebranntem Gips eingetrockneten Milch giebt nach Fleischmann und Schmöger stets etwas mehr Fett, als die Ausziehung der mit Sand eingetrockneten Milch.

³⁾ Nach dem ersten Vorschlage wurde der vorher entfettete und getrocknete Papierstreisen vorher zu einer Rolle von 35 mm Durchmesser aufgerollt, mit Platindraht zusammengehalten, dann mit Milch getränkt, indem man 5—10 ccm Milch in ein Bechergläschen gab, wog, den Papierstreisen hineintauchte und das Bechergläschen, nachdem der Papierstreisen mit Milch durchnetzt und aus dem Glüschen entsernt war, zurückwog.

³⁾ Die Firma Schleicher und Schüll in Düren liefert für den Zweck besonders entfettete Papierstreifen.

lufttrocken geworden ist, rollt man ihn leicht zusammen, umwickelt ihn mit einem feinen Platindraht, trocknet ihn auf einem Uhrglase bei 100° und erschöpft ihn im Soxhlet'schen Apparat, wie üblich, mit Äther.

γ) Das Verfahren von Th. Dietrich¹) mit Watte als Trockenmittel.

"Filtrierpapier wird in etwa 27 cm lange und 8 cm breite Streifen geschnitten, über einen soliden Holzcylinder von 28 mm Durchmesser fest gewickelt und solcherweise eine 5—6 cm hohe, unten geschlossene Papierhülse hergestellt. In gleicher Weise wird eine Hülse von schneeweisser Verbandwatte²) angefertigt und in die Papierhülse hineingepasst, was dadurch erreicht wird, dass man entsprechend lange und breite Streifen Watte sehr fest um einen Cylinder von 20 mm Durchmesser aufwickelt, unten zu einem Zipfel zusammendreht und in die Papierhülse hineinschiebt. Durch mehrmaliges Aufstossen des Holzcylinders wird die am Boden befindliche Watte zusammengepresst, alsdann wird der Cylinder herausgezogen und der innere Hohlraum lose mit Watte angefüllt. Von der gut durchgemischten Milch werden in einem mit Gummistopfen verschlossenen Wägeröhrehen 15—20 g abgewogen, hieraus in die Wattehülse gegossen, das entleerte Röhrehen zurückgewogen und die mit Milch beschickte Hülse in einem kleinen Glasschälchen mit flachem Boden bei 60—80 getrocknet. Die Watte saugt diese Milchmenge vollständig auf, ³) bietet eine grosse Verdunstungsfläche, gestattet eine rasche Verdunstung des Wassers und eine rasche und vollkommene Ausziehung des Fettes.

Die Watte enthält etwa 0,017 $^{0}/_{0}$, das Papier 0,4 $^{0}/_{0}$ in Äther lösliche Bestandteile; da das verwendete Papier nur ca. 1,5 g, die Watte 2,0—2,2 g wiegt, so beträgt deren Fettgehalt zusammen ca. 0,0094 g; der Fehler würde daher bei Anwendung von 18 g Milch etwa + 0,05 $^{0}/_{0}$ Fett betragen.

d) Sonstige Verfahren.

W. Schmid) giebt zur schnellen Bestimmung des Fettes in der Milch in ein in 1/10 ccm eingeteiltes Reagierglas von etwa 50 ccm Inhalt — St. Boudzynski) hat für den Zweck ein kalibriertes Röhrchen mit 2 kugeligen Erweiterungen empfohlen — 10 ccm Milch oder 5 ccm Rahm, setzt 10 ccm Salzsäure zu, kocht unter Umschwenken, bis die Eiweissstoffe sich wieder gelöst haben und die Flüssigkeit dunkelbraun geworden ist, kühlt auf etwa 40 ab und fügt 30 ccm Äther zu. Es wird tüchtig durchgeschüttelt, 15—20 Minuten bei Zimmertemperatur oder besser im Wasserbade bei 40 stehen gelassen, das Volumen der Ätherlösung genau gemessen und hiervon nach vollständigem klarem Absetzen 10 bezw. 20 ccm, die keine Wassertröpfehen zeigen dürfen, abpipettiert. Man giebt letztere in einen gewogenen Porzellantiegel, lässt im Wasserbade verdunsten, trocknet kurze Zeit im Luftbade bei 100 und wägt.

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht ein Verfahren der Fettbestimmung der Milch von B. Röse.⁶) Etwa 20 g Milch werden in einem kleinen, ca. 50 ccm fassenden Kölbehen abgewogen, mit 2 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt, die ammoniakalische Flüssigkeit unter Nachspülen mit Wasser und Alkohol in eine in halbe ccm eingeteilte Scheidebürette von etwa 230 ccm umgefüllt und darauf durch ein Gemisch von Äther und Petroläther zu gleichen Teilen durchgeschüttelt. Nach Trennung der Äther- von der Wasserschicht (etwa nach ¹/₄ Stunde) liest man die Höhe derselben ab, nimmt einen aliquoten Teil der Ätherfettlösung (etwa 25 ccm von im ganzen 120—125 vorhandenen ccm) ab, bringt diese in ein gewogenes Kölbehen, verdampft den Äther und wägt das rückständige Fett.

- 1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 413.
- 2) Zu beziehen von M. Küstermann's Nachfolger in Freiburg a. d. U.
- ³) Sollte etwas Milch durchsickern, was aber nur bei nicht sorgfältiger Herstellung der Hülse geschicht, so muss diese wieder in die Hülse gebracht werden.
 - 4) Zeitschr. f. anal. Chemie 1888, Bd. 27, S. 464.
 - ⁵) Chem. Centralbl. 1890, Bd. I. S. 447.
 - 6) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 100.

E. Gottlieb¹) verfährt in derselben Weise wie Röse, schüttelt nur erst mit Äther, dann mit Petroleumbenzin, nicht mit einem Gemisch derselben. Auch hat er einen kalibrierten Cylinder mit Heber zum Abmessen eines aliquoten Teiles Äther-Benzinschicht eingerichtet.

Anmerkung:

Kommt die Milch, wie nicht selten im Sommer, in geronnenem, saurem Zustande ins Laboratorium, so hält es schwer, durch Schütteln allein ein vollständig homogenes Gemisch wieder herzustellen. Man setzt alsdann am zweckmässigsten einige Tropfen Ammoniak oder auch, aber weniger empfehlenswert, $40\,^{0}l_{0}$ ige Kalilauge bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion hinzu und schüttelt anhaltend durch. Genügen einige Tropfen nicht, so misst man eine bestimmte Menge von letzterer ab und korrigiert hiernach die gefundene Fettmenge.

Zum Eintrocknen empfiehlt sich nach M. Kühn²) in letzterem Falle ein Gemisch von Sand, Gips und 1—3 g saurem schwefelsaurem Kalium, welches letztere eine Verseifung des Fettes durch freies Alkali verhindert. Man kann letzteres zu dem Zweck vor dem Eintrocknen auch durch Essigsäure neutralisieren.

Es empfiehlt sich, für Fett- sowohl wie für Trocksubstanz in geronnener Milch Doppel-Bestimmungen auszuführen.

Mitunter gehen bei geronnener, sauerer Milch nicht unerhebliche Mengen "Milchsäure" mit in die ätherische Lösung über; G. Schmöger empfiehlt alsdann, den Ätherauszug mit heissem Wasser durchzuschütteln, nach dem Erkalten durch ein feuchtes Filter zu filtrieren und das Fett durch Alkohol und Äther in das Kölbchen zurückzubringen.

Manetti und Musso⁵) fanden, dass der Ätherauszug der Milch (besonders der sauren Milch) mitunter dunkelrote Tröpfehen einschliesst, die in Äther und Wasser löslich, dagegen in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind; H. Ritthausen, welcher diese dunkelroten Tröpfehen ebenfalls beobachtete, ist der Ansicht, dass sie in ihren Eigenschaften mehr dem Dextrin als dem Milchzucker ähnlich sind.

b) Die aräometrische Fettbestimmungsmethode von Fr. Soxhlet.

Nächst der gewichtsanalytischen Methode gilt die aräometrische Methode von Fr. Soxhlet allgemein als die sicherste zur Bestimmung des Fettes in der Milch.

Die Methode gründet sich auf folgendem Prinzip: Schüttelt man eine bestimmte Menge Milch mit Kalilauge und einer bestimmten Menge Äther, so nimmt der Äther alles Fett aus der Milch auf, es bildet sich eine Ätherfettlösung, deren specifisches Gewicht im Verhältnis zu der aufgenommenen Menge Fett steht. 4) Hat man dieses Verhältnis empirisch festgestellt, so lässt sich im gegebenen Falle aus dem specifischen Gewicht der Ätherfettlösung auf deren Gehalt an Fett schliessen.

Zur Ausführung der Methode sind erforderlich:

- 1. Der Apparat für die Ausführung der Dichtebestimmung mit den beigegebenen drei Pipetten zum Abmessen von Milch, Kalilauge und Äther und mehrere Schüttelflaschen.
 - 2. Kalilauge vom specifischen Gewicht 1,26-1,27.
 - 3. Wasserhaltiger (wassergesättigter) Äther.
 - 4. Gewöhnlicher Äther.

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 40, S. 1.

²) Milchztg. 1889, S. 561.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. ('hemie 1877, Bd. 16, S. 397.

⁴⁾ Natürlich unter der Voraussetzung, dass das Milchfett stets annähernd dasselbe specifische Gewicht besitzt, was angenommen werden kann.

ļ

5. Ein Gefäss von mindestens 4 l Inhalt mit Wasser, welches man auf die Temperatur von 17 18° zu bringen hat. Für die gleichzeitige Ausführung mehrerer Versuche muss das Gefäss entsprechend grösser sein. Bei warmer Zimmertemperatur nimmt man 17°, bei kühler 18° als Aufangstemperatur.

Ausführung des Verfahrens: Von der gründlich gemischten Milch, welche man auf $17^{1/2}$ ° (17–18°) abgekühlt bezw. erwärmt hat, misst man 200 ecm ab, indem man die grosse Pipette bis zur Marke vollsaugt; man lässt den Inhalt derselben in eine der Schüttelflaschen von 300 ecm Inhalt auslaufen und entleert sie schliesslich durch Einblasen.

Auf gleiche Weise misst man 10 ccm Kalilange mit der kleinen Pipette ab, fügt diese der Milch zu, schüttelt gut durch und setzt nun 60 ccm wasserhaltigen Äther zu, welchen man in der hierfür bestimmten Pipette abgemessen hat. Der Äther soll beim Einmessen eine Temperatur von 16,5—18,5° haben (17,5° normal). Nachdem die Flasche gut mittelst eines Korkes oder Gummistöpsels verschlossen wurde, schüttelt man dieselbe

1/2 Minute heftig durch, setzt sie in das Gefäss mit Wasser von 17-18° und schüttelt 1/4 Stunde lang von 1/2 zu 1,2 Minute die Flasche ganz leicht durch, indem man jedesmal 3 -4 Stösse in senkrechter Richtung macht. Nach weiterem ¹ 4stündigen ruhigen Stehen hat sich im oberen verjüngten Teile der Flasche eine klare Schicht angesammelt. Die Ausammlung und Klärung dieser Schicht wird beschleunigt, weun man in der letzten Zeit dem Inhalt der Flasche eine schwach drehende Be-

Fig. 150. Handschlender von Fr. Soxhlet.

wegung verleiht. Zur schnelleren Abscheidung der Äthersettlösung hat Soxhlet die vorstehende Handschleuder konstruiert, welche von Joh. Greiner in München geliefert wird.

Engström empfiehlt zur schnelleren Abscheidung der Ätherfettlösung einen Zusatz von 20-30 Tropfen Essigsäure, tüchtiges Durchschütteln erst der geronnenen, dann der mit 60 ccm Äther versetzten Milch, darauf erst Zusatz von 13-15 ccm Kalilauge. G Schmöger setzt 10 g Kaliumsulfatlösung zu und berechnet den Fettgehalt nach einer eigenen Methode. Es ist gleichgültig, ob sich die ganze Fettlösung an der Oberfläche angesammelt hat oder nur ein Teil, wenn dieser nur genügend gross ist, um die Senkspindel zum Schwimmen zu bringen. Die Lösung muss vollkommen klar sein. Bei sehr fettreicher Milch $(4^1/_2-5^0)$ dauert die Abscheidung länger als die angegebene Zeit, manchmal aber ausnahmsweise 1 2 Stunden. In solchen Füllen, wie überhaupt, wenn man ein genügend grosses Wassergefäss hat, ist es zweckmässig, die wohlverschlossenen Flaschen horizontal zu legen.

Der nachstehende Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Ätherfettlösung (Fig. 151) ist wie folgt angeordnet:

Das Stativ trägt mittelst verstellbarer Muffe einen Halter für das Kühlrohr A, an dessen Ablaufröhren sich kurze Kautschukschläuche betinden. Der Träger des Kühlrohres ist um die wagerechte Achse drehbar, so dass das genannte Rohr in horizontale Lage gebracht werden kann. Centrisch in dem Kühlrohr befestigt ist ein Glasrohr B, welches um 2 mm weiter ist, als der Schwimmkörper des Aräometers, zu dessen Aufnahme es bestimmt ist. Um ein Verschliessen des unteren Teiles durch das Aräometer oder ein Festklemmen

desselben zu verhindern, sind an dem unteren Ende drei nach innen gerichtete Spitzen angebracht. Das obere offene Ende ist mittelst eines Korkes zu verschliessen.

Das Aräometer C trägt auf der Skala der Röhre die Grade 66-43, welche den specifischen Gewichten 0,766-0,743 bei 17¹ 10 entsprechen.

Im Schwimmkörper des Aräometers befindet sich ein in 1.5 Grade nach Celsius geteiltes Thermometer, welches noch 1.10 abzulesen gestattet. An die verengte Verlängerung des Rohres B, welches aus dem unteren Ende des Kühlrohrs A hervorragt, ist unten mittelst eines kurzen Kautschukschlauches ein knieförmig gebogenes Glasrohr D befestigt,

welches durch die eine Bohrung eines konischen Korkstöpsels E geht; durch die andere Bohrung des letzteren geht gleichfalls ein Knierohr F mit kürzerem, senkrechtem Schenkel. Der Kautschukschlauch kann durch einen Quetschhahn zugeklemmt werden. Das Stativ trägt gleichzeitig die drei Messröhren für Milch, Lauge und Äther.

Behufs Gebrauches taucht man den Kautschukschlauch b des unteren seitlichen Ablaufrohres am Kühler in das Gefäss mit Wasser von 17,5°, saugt am oberen Schlauch b, bis der Zwischenraum des Kühlers sich mit Wasser gefüllt hat, und verschliesst, indem man beide Schlauchenden durch ein Glasröhrchen vereinigt. Man entferut nun den Stöpsel der Schüttelflasche, steckt an dessen Stelle den Kork E in die Mündung und schiebt das langschenklige Knierohr soweit herunter, dass das Ende bis nahe an die untere Greuze der Atherfettschicht eintaucht, wie es durch die Zeichnung verauschaulicht ist. Nachdem man den kleinen Gummiblasebalg au das kurze Knierohr F gesteckt und den Kork in der Röhre B gelüftet hat, öffnet man den Quetschhahn und drückt möglichst sanft die Kautschukbeutel G; die klare Atherfettlösung steigt in das Aräometerrohr und hebt das Aräometer; wenn letzteres schwimmt, schliesst man den Quetschhahn und befestigt den Kork im

Fig. 151. Soxhlet's Apparat zur aräometrischen Fettbestimmung.

Arāometerrohr, um Verdunstung des Äthers zu vermeiden. Man wartet 1-2 Minuten, bis Temperaturausgleichung stattgefunden hat, und liest den Stand der Skala ab, nicht ohne vorher die Spindel in die Mitte der Flüssigkeit gebracht zu haben, was durch Neigen des Knierohrs am beweglichen Halter und durch Drehen an der Schraube des Stativfusses sehr leicht gelingt. Da das specifische Gewicht durch höhere Temperatur verringert, durch niedrigere erhöht wird, so muss die Temperatur bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Ätherfettlösung berücksichtigt werden. Man liest deshalb kurz vor oder nach der Aräometerablesung die Temperatur der Flüssigkeit an dem Thermometer im Schwimmkörper auf 1 10 ab. War die Temperatur genau 17,50, so ist die Angabe des Aräometers ohne weiteres richtig, im anderen Falle hat man das abgelesene specifische Gewicht auf die Temperatur von 17,50 zu reduzieren; man zählt für jeden Grad, den das Thermometer mehr zeigt als 17,50, einen Grad zum abgelesenen Aräometerstand hinzu und zieht für jeden Grad, den es weniger zeigt als 17,50, einen Grad von demselben ab. Aus dem für

17,5 e gefundenen specifischen Gewicht ergiebt sich direkt der Fettgehalt in Gewichtsprozenten aus der Tabelle XI No. 1 im Anhang.

Um nach Beendigung einer Untersuchung den Apparat für die folgende Bestimmung in stand zu setzen, lichtet man den Kork der Schüttelflasche und lässt die Fettlösung in dieselbe zurückfliessen. Hierauf giesst man das Aräometerrohr B voll mit gewöhnlichem Äther und lässt auch diesen abfliessen. Treibt man mittelst des Blasebalgs einen kräftigen Luftstrom durch den ganzen Apparat, so erhält man denselben rasch rein und trocken.

Ursprünglich war diese aräometrische Fettbestimmungsmethode, die nach zahlreichen vergleichenden Untersuchungen mit der gewichtsanalytischen gut übereinstimmende Resultate liefert, nur für ganze oder Vollmilch brauchbar; bei Magermilch oder abgerahmter Milch von ca. 1% Fettgehalt bildet sich beim Schütteln mit der vorgeschriebenen Menge Kalilauge und Äther eine dicke, gallertartige Masse, so dass sich nach tagelangem Stehen keine Spur einer Ätherfettschicht absetzt. Um auch für diese Fälle die Methode anwenden zu können, bedient sich Fr. Soxhlet einer geringen Menge Seifenlösung.

Von einer Seifenlösung, am besten stearinsaurem Kalium — dasselbe wird bereitet, indem man 15 g von der Masse einer Stearinkerze mit 25 ccm Alkohol und 10 ccm der für die Ausführung der Bestimmung vorrätigen Kalilauge von 1,27 specifischem Gewicht einige Minuten im Wasserbade erhitzt, bis alles klar gelöst ist, und auf 100 ccm auffüllt — setzt man der in der Schüttelflasche eingemessenen Milch 0,4—0,5 ccm = 20—25 Tropfen zu, schüttelt gut durch und verfährt sonst genau, wie für ganze Milch vorgeschrieben ist.

Es ist natürlich bei Magermilch ein besonderes Aräometer für niedrigere specifische Gewichte erforderlich. Die Korrekturen für Temperatur über oder unter 17,5° sind gleich wie bei der ganzen Milch.

Für die Ablesungen des prozentischen Fettgehaltes aus dem specifischen Gewicht ist ebenfalls eine besondere Tabelle entworfen. (Siehe Anhang unter Hülfstabellen No. XI No. 2.)

Anm. Von einigen Seiten, so von J. Skalweit¹) und J. Klein²) ist behauptet, dass die Soxhlet'sche Methode der Revision bedürftig ist, weil die gewichtsanalytische Methode (nach Adams) mehr ergeben hat. Nach Soeldners Untersuchungen³) indes sind diese Differenzen nicht vorhanden.

Sollte trotzdem die Behauptung Kleins richtig sein, so würde damit die Soxhletsche Methode nicht hinfällig, sondern nur die Tabellen einer Abänderung bedürftig sein. J. Klein findet auch, dass transportierte Milch nach Soxhlets Methode stets etwas mehr Fett liefert, als die Milch vor dem Transport. Wird ferner die Ätherfettlösung erst nach einigen Tagen abgespindelt, so pflegt — wahrscheinlich infolge von Seifenbildung — ebenfalls etwas mehr Fett gefunden zu werden.

Cronander') hat das Soxhlet'sche Verfahren dahin abgeändert, dass er nicht das specifische Gewicht der Ätherfettlösung bestimmt, sondern nach Abheben und Verdunsten des Äthers das rückständige Fett in einer graduierten Röhre misst.

H. Timpe ⁵) will durch Verdünnen von 50 ccm Milch mit 50 ccm Wasser einige Vorteile erzielen. Indes haben diese Aussetzungen und Abänderungsvorschläge das ursprüngliche Soxhlet'sche Verfahren bis jetzt noch nicht verdrängt.

c) Die Centrifugalverfahren.

Seit einigen Jahren ist das Verfahren, das Fett der Milch durch Centrifugieren quantitativ abzuscheiden, in einer Weise ausgebildet, dass es dem gewichtsanalytischen und aräometrischen Verfahren kaum nachsteht. Der erste Apparat dieser Art war:

¹⁾ Repert. f. anal. Chemie 1887, S. 383.

²) Milchztg. 1888, S. 813 und 904.

⁸⁾ Ebendort 1888, S. 802 und 865.

⁴⁾ Vergl. Swen Müller in Milchztg. 1886, S. 161.

b) Chem. Zeitung 1894, S. 392.

a) Der Laktokrit.

Das Verfahren gründet sich darauf, das Kasein durch reichlichen Überschuss von Säuren zu lösen und das hierdurch frei gewordene Fett durch Centrifugalkraft auszuschleudern. Die Höhe der Fettschicht wird direkt abgelesen. Die Konstruktion des Laktokrits ist insofern dem Laval'schen Separator angepasst, als derselbe nach Herausnahme des Rotationskörpers in die Umhüllung des Separators eingesetzt wird. Derselbe besteht:

- 1. aus der Rotationsscheibe mit der in das Separatorstativ einzusetzenden Welle:
- 2. aus 12 graduierten Untersuchungsröhren, welche am Fuss einen aus platiniertem Metall gefertigten Stopfen, am oberen Ende einen mit feiner Öffnung versehenen Metalldeckel enthalten:



Fig. 152. Röhrehen leer, vor dem Centrifugieren. Fig. 163. Röhrchen nach dem Centrifugieren. Fett -8.0% 8.5% 4.0% 4.0%

- 3. einer über den Fuss der Röhren genau passenden platinierten Metallkapsel, die zur Aufnahme der präparierten Milch dient;
 - 4. zwei 10 ccm-Pipetten zum Abmessen von Milch und Säure;
- 5. einem Wasserbade mit Kautschukrohr für Dampf und Gläser, in welchen die Proben gekocht werden, nebst Glasrohr und Korken;
 - 6. einer Flasche mit Säure;
- 7. einem Behälter, welcher auch zum Gestell für die Gläser während der Abmessung der Proben und der Säure dient:
 - 8. einem Deckel mit Dampfrohr zur Erhitzung der Scheibe.

Die Untersuchung geschieht in folgender Weise:

Die zu untersuchende Milchprobe wird von der sorgfältig durchmischten Gesamtmenge mit Hülfe einer Pipette von 10 ccm Inhalt entnommen und in eins der beigegebenen, 30 ccm fassenden Probegläschen gebracht. Aus einer anderen Pipette werden 10 ccm des Säuregemisches, bestehend aus 95 ccm konzentrierter Essigsäure und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, hinzugegeben, die Flüssigkeit einmal durchgeschüttelt und nun das Glas in ein Gefäss mit kochendem Wasser gestellt. Nach 7 8 Minuten langem Erhitzen hat die Lösung eine violette Farbe angenommen; dieselbe wird behufs inniger Mischung gut durchgeschüttelt und darauf in die metallene Kapsel gefüllt, welche, wie vorhin gesagt, genau über den Fuss der Untersuchungsröhre passt. Wenn der Fuss der

Röhre jetzt in die vollständig gefüllte Kapsel gesetzt wird, so steigt der Inhalt durch die in ersterer enthaltene Öffnung in das Glasrohr und der Überschuss wird durch die feine Öffnung in der Deckplatte entweichen.

Das so beschickte Rohr wird hiernach in eins der radialen Vertiefungen der Rotationsplatte so gelegt, dass die Kapsel gegen den Umkreis der Scheibe zu liegen kommt.

Die Laktokritscheibe wird mit der Geschwindigkeit des Separators (6—7000 Umdrehungen in der Minute) in Bewegung gesetzt. In ca. 5 Minuten ist das Fett ausgeschleudert und hat sich zunächst dem Mittelpunkte in dem engen Skalenteil des Untersuchungsrohres abgeschieden.

Jetzt bringt man die Laktokritscheibe dadurch langsam zum Stillstand, dass man dieselbe vorsichtig mit beiden Händen bremst, die letzten Drehungen aber frei machen

lässt, damit die Röhrchen nicht aus ihrer Lage gebracht werden.

Hierauf nimmt man das Untersuchungsrohr mit Daumen und Zeigefinger aus der Laktokritscheibe heraus, hält dasselbe senkrecht gegen das Licht und liest mit Leichtigkeit die Zahl der Grade bezw. Teilstriche ab, welche das klar abgesonderte Fett einnimmt. Ein Teilstrich entspricht 0,1 Fett, d. h. auf 100 ccm Milch 0,1 g Fett. Um auf Gewichtsprozente auszurechnen, muss die gefundene Zahl durch das specifische Gewicht dividiert werden.

Findet sich, wie es zuweilen vorkommt, ein kleiner Pfropfen unaufgelösten Käsestoffes in dem Fett, so muss die Bestimmung wiederholt werden. Sollte während des Ablesens eine stärkere Abkühlung des Rohres und damit Zusammenziehung des Fettes erfolgen, so genügt es, das Rohr kurze Zeit in warmes Wasser zu tauchen und dadurch das ursprüngliche Volumen der Fettlösung wieder herzustellen.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Untersuchung von Mager- und Buttermilch zu niedrige Resultate liefert; es muss daher, je nachdem die Milch mehr oder weniger Fett enthält, ein grösserer oder kleinerer Prozentsatz addiert werden.

0,7—0,8 , , , , , 0,12 , 0,8—1,0 , , , , , , 0,10 , 1,0—1,5 , , , , , , , 0,05 , .

Fehler, welche auf die Genauigkeit der Laktokrituntersuchung einwirken, sind folgende:

- 1. Wenn die Mischung von Milch und Säure nach dem Erhitzen nicht kräftig genug umgeschüttelt worden ist.
 - 2. Wenn beim Schütteln der Milch Luftblasen in dieselbe hineingekommen sind.
- 3. Wenn das Abmessen der umgeschüttelten Milch oder das Eindrücken des Untersuchungsrohres in die mit der Mischung von Milch und Säure gefüllte Kapsel verzögert worden ist.
- 4. Wenn die Proben bei plötzlich eintretendem Stillstande der Laktokritscheibe aus ihrer Lage gebracht sind.

Auf gleichem Prinzip beruhend sind jetzt mehrere Centrifugen für diesen Zweck eingerichtet, welche mit der Hand getrieben werden können, so u. a.:

β) Die Centrifuge von Wilh. Thörner. 1)

Dieselbe bildet eine Abänderung der Viktoria-Centrifuge von Waston, Laidlow & Co. in Glasgow; Thörner hat dieselbe für die verschiedenartigsten Laboratoriumszwecke: ausser für Bestimmung des Fettes in der Milch zur Bestimmung des Wassers und Fettgehaltes der Butter, zur Trennung der Stärkearten in Mehlgemischen, zur Abscheidung leichter Schwebestoffe in Sputum, Harn. Wein. Bier und Wasser etc. eingerichtet.

¹⁾ Dieselbe wird angefertigt von Dirks & Möllmann in Osnabrück.

Die Benutzung derselben für die Bestimmung des Fettes in der Milch und den Milchprodukten geschieht in folgender Weise:

Je 10 ccm der gut durchmischten Milch werden in den unteren Teil des Centrifugierröhrchens (Fig. 154) gebracht und hierauf aus einer Bürette 1,5 ccm einer alkoholischen Kalilösung, welche 160 g Kalihydrat im Liter enthält, oder 1 ccm einer wässrigen Kalilösung, welche 500 g Kalihydrat im Liter enthält, hinzugefügt. Jetzt setzt man den Gummistopfen mit noch offenem Quetschhahn auf und vermischt die beiden Flüssigkeiten innig durch sanftes Aufschlagen des möglichst geneigt gehaltenen Röhrchens auf die innere

Fläche der linken Hand. Hierauf hängt man das Röhrchen mittelst des oberen, zu diesem Zweck etwas weiter hergestellten Ansatzes in eine entsprechend grosse Offnung eines kochenden Wasseroder Dampfbades und schliesst nach etwa 10-15 Sekunden den Quetschhahn. Das Aufsetzen des Gummistopfens und nachherige Schliessen des Quetschhahns geschieht nur beim Versieden mit alkoholischer Kalilösung und ist notwendig, weil sonst leicht ein Uberkochen der Flüssigkeit stattfindet. Nach etwa 2-3 Minuten entfernt man das Röhrchen aus dem Wasserbade. Die Flüssigkeit hat jetzt infolge der Einwirkung der Alkalilösung eine mehr oder weniger braune Farbe angenommen. Man schüttelt nochmals, wie oben angegeben, durch und lässt dann aus einem Tropftrichter Essessig oder auch eine andere der in der oben citierten Abhandlung angegebenen Säurelösungen bis auf etwa 1 ccm unter dem verjüngten Teil des Röhrchens zufliessen. Hierauf wird, wenn noch Käsestoffflöckehen ungelöst erscheinen, nochmals durchgeschüttelt und dann mit dem Zusatz der Säure fortgefahren, bis das Flüssigkeitsgemisch etwa den Teilstrich 0-1 erreicht. Jetzt wird wiederum der Gummistopfen aufgesetzt, der Quetschhahn geschlossen und das Röhrchen in das kochende Wasserbad gehängt. Nach einigen Minuten nimmt man das Röhrchen aus dem Dampfbade, entfernt den Gummistopfen mit der Vorsicht, zunächst den Quetschhahn zu offnen, und centrifugiert 2 Minuten mit einer Geschwindigkeit von etwa 2000 Umdrehungen bei Anwendung des grösseren, oder 3000 Umdrehungen bei Verwendung des kleineren Centrifugentellers: das Butterfett oder wohl richtiger die Butterfettsäuren haben sich jetzt quantitativ und scharf begrenzt auf der Flüssigkeit, die vollständig durchscheinend geworden ist und keinen Bodensatz oder dergleichen enthalten darf, abgeschieden. Man setzt nun stets den Gummistopfen mit geschlossenem Quetschhahn oder auch einem einfachen Vollstopfen fest auf und bringt, um die zum Ablesen notwendige Temperatur von 100° zu erreichen, noch etwa 5 Minuten in das Dampfbad zurück. Schlieselich hebt man das Centrifugierröhrchen, indem man das obere Ende des Gummischlauchs erfasst, so weit aus dem Wasserbade empor, bis die

Fig. 145. Röhrehen für Thörner's Centrifuge.

untere Erweiterung die Einsetzöffnung wieder schliesst, und liest die Höhe der Fettschicht an der Einteilung des Röhrchens genau ab, wobei jeder Teilstrich ½,000 Butterfett entspricht. Um die Genauigkeit der Ablesung der ausgeschiedenen Fettschicht noch wesentlich zu erhöhen, ist eine einfache Ablesungsvorrichtung konstruiert, welche darin besteht, dass das Röhrchen mit dem unteren Teil in eine ausgepolsterte erwärmte Holzröhre gesteckt und die Höhe der Fettschicht mit einer an der Holzröhre befestigten Lupe abgelesen wird.

y) Die Centrifuge1) von N. Gerber.

Man bringt 10 ccm technisch reine Schwefelsäure von 1,850-1,825 specifischem Gewichte (bei 150) mittelst einer Pipette (oder mittelst des dem Apparat beigelieferten Säure

¹⁾ Dieselbe wird von Fr. Hugershoff in Leipzig (Albertstrasse 28) angefertigt und ist wie die Thörner'sche Centrifuge für die Bestimmung des Fettes nicht nur in der Landwirtschaftliche Stoffe, 2. Auflage.

Automats) in das Röhrchen (Fig. 155), hier Butyrometer genannt, und schichtet darauf 1 ccm chemisch reinen Amylalkohol von 0,815—0,818 specifischem Gewicht bei 15° und von 124—130° Siedepunkt. Der Zusatz von Amylalkohol darf erst kurz vor dem Milchzusatz erfolgen, kann

aber auch mit der zuzusetzenden Milch vorher vermischt werden. Auch müssen Schwefelsäure und Amylalkohol vor dem Abmessen nahezu Darauf misst man 11 ccm Milch von 150 ab. 15° warm sein lässt dieselbe aus der Pipette an der Bauchung des Butyrometers auf den Amylalkohol - nicht in die Säure, um starkes Erwärmen zu vermeiden -- fliessen, verschlieset das Butyrometer sehr gut mit einem trocknen und rissefreien Kautschukpfropfen und schüttelt Wenn alle Milch geunter Festhalten des letzteren rasch durch. löst ist, wiegt man das Butyrometer einigemale hin und her, setzt es 15 Minuten – aber nicht länger – vor dem Centrifugieren in Wasser von 60-70°, bringt es - jedesmal zu mindestens zweien, die einander gegenüber liegen — in die zugehörige Centrifuge mit Schnur-, Excelsior- oder Rapid-Anzug — und centrifugiert 2 bis 3 Minuten, d. h. so lange, bis sich das Fett in schöner lichtbrechender Schicht scharf ausgeschieden hat. Proben, welche nicht scharf genug ausgeschieden sind, werden abermals einige Minuten erwärmt und noch einmal centrifugiert. Auch ist darauf zu achten, dass die Füllung ausser der Fettschicht bis über den Nullpunkt hinausragt, weil sonst die Fettschicht beim Centrifugieren leicht zu tief sinkt und nicht abgelesen werden kann. Dieses kann nötigenfalls durch Hinaufpressen des Pfropfens leicht erreicht werden.

Nach dem Centrifugieren wird das Röhrchen noch einige Minuten in $60-70^{\circ}$ warmes Wasser gestellt, herausgenommen und unn rasch abgelesen, indem man dasselbe gegen das Licht hält, den Pfropfen etwas herauszieht, die Fettschicht entweder unten oder oben auf einen Hauptteilstrich einstellt und nun rasch die Höhe der Fettschicht in $^{1}/_{10}$ Teilstrichen oder Graden abliest. Bei Vollmilch gilt der niedrigste, bei Magermilch dagegen der mittlere Punkt des oberen Meniskus als der richtige Ablesungspunkt. Die abgelesene Anzahl Teilstriche oder Grade \times $^{1}/_{10}$ sind gleich Fettprozente (also z. B. abgelesene Grade $35 \times ^{1}/_{10} = 3.5$ Gewichtsprozent Fett). Die Ablesung kann mit Sicherheit auf $^{1}/_{9}$ = 0.05 Gewichtsprozent geschehen, also 33^{1} $_{9}$ 0 = 3.35 Gewichtsprozent Fett; $^{1}/_{8}$ und $^{1}/_{4}$ Grad lassen sich, besonders mittelst einer Lupe abschätzen.

Fig. 188. Röhrchen für Gerber's Centrifuge.

Man liest stets zweimal ab, einmal oben, das andere Mal unten, wobei zu beachten ist, dass der Einstellungspunkt mit dem festochalten wird. Stimmen zwei Ablesungen nicht untereinander

Pfropfen auch wirklich festgehalten wird. Stimmen zwei Ablesungen nicht untereinander, so setzt man das Butyrometer noch einmal kurze Zeit ins Wasserbad und liest nochmals ab.

Von den Centrifugen-Verfahren verdienen die beiden letzten den Vorzug, weil bei denselben mehr Milch angewendet wird, als bei dem Laktokrit.

e) Die refraktometrische Fettbestimmung nach Wollny.

R. Wollny benutzt eine konzentrierte Ätherfettlösung bei konstant 17,5° zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch mittelst des sog. Milchfett-Befraktometers. Umfangreiche Untersuchungs-Ergebnisse nach diesem Verfahren liegen bis jetzt noch nicht vor Einige von H. Tiemann¹) mitgeteilte Analysen zeigen eine volle Übereinstimmung zwischen dem nach dieser und der gewichtsanalytischen Methode gefundenen Fettgehalt.

Voll- und Magermilch, sondern auch in den Milchprodukten (kondensierte Milch, Rahm, Butter, Käse), sowie für die Wasserbestimmung in Butter und Margarine eingerichtet.

Milchztg, 1895, S. 716.

f) Verfahren sur annähernden Bestimmung des Fettes.

Unter den Methoden, welche gestatten, den Fettgehalt annähernd zu bestimmen, steht oben an:

 α) Das Laktobutyrometer von Marchand (verbessert von Salleron, sowie von Tollens und Schmidt) 1)

Das Laktobutyrometer (Fig. 156) besteht aus einer engen Glasröhre, welche in je 10 ccm von 0-30 ccm geteilt ist. Der Teil der Röhre zwischen 20 und 30 ist wiederum in 1,10 ccm geteilt. Man füllt in dieselbe nach tüchtigem Mischen der zu untersuchenden Milch bis zum Teilstrich 10 (also 10 ccm, in der Figur bis L) Milch, dann entweder einige Tropfen (2--3) Natronlauge (Marchand) oder 3-5 Tropfen Essigsäure (Tollens und Schmidt) und bis zum 20. Teilstrich (oder E) 10 ccm Äther. Jetzt wird gehörig und so lange geschüttelt, bis das Gauze eine gleichmässige Masse bildet und der Äther nach einigem Stehen sich nicht mehr von der Milch trennt. Der Zusatz von Natronlauge oder Essigsäure hat den Zweck, die Lösung des Milchfettes in Äther zu beschleunigen. Nach gehörigem Schütteln mit Äther werden 10 ccm Alkohol (90-92° Tr.) bis zum Teilstrich 30 (oder A) zugesetzt und abermals geschüttelt. Durch den Zusatz von Alkohol wird das Fett wiederum aus der ätherischen Lösung ausgeschieden und sammelt sich, wenn jetzt die Glasröhre in den mit Wasser von 40° gefüllten Blechcylinder gesetzt wird, in kurzer Zeit als flüssige, ätherhaltige Olschicht über der Flüssigkeitsmasse an. Letztere besteht aus einer klaren Flüssigkeit und ausgeschiedenem geronnenem Kasein, das sich unten am Boden ansammelt.

Aus der Höhe der Öl- (bezw Fett-) Schicht, die man in 1 10 ccm an der kalibrierten

Glasröhre einfach abliest, ermisst man den Fettgehalt.

B. Tollens und Fr. Schmidt haben (l. c.) eine Tabelle entworfen, welche die den abgeschiedenen und abgelesenen ¹/₁₀ ccm Ätherfettlösung eutsprechenden Fettprozente (in 100 ccm Milch) direkt angiebt.

Diese Tabelle befindet sich am Schluss unter Hilfstabellen No. XI.

N. Gerber hat ein Laktobutyrometer hergestellt, an welchem sich umgekehrt die Skala zum Ablesen der Fettprozente an dem zugeschmolzenen Ende der Glasröhre befindet und die Öffnung unten während des Ablesens mit Gummistöpsel geschlossen wird.



Fig. 156. Laktobutyrometer.

Fig. 157. Cremometer von Chevallier

⁴⁾ Journ, f. Landwirtschaft 1878, S. 361.

B) Das Cremometer von Chevallier.

Während das Laktobutyrometer von Marchand den wirklichen Fettgehalt der Milch annähernd zum Ausdruck bringt, giebt das Cremometer nur einen sehr rohen Ausdruck für den Rahm- und den diesem entsprechenden Fettgehalt. Da es aber noch vielfach bei der Marktkontrolle angewendet zu werden pflegt und dem Nichtchemiker auf einfache Weise wenigstens darüber Aufschluss geben kann, ob eine Milch in grober Weise gewässert oder entrahmt ist, so möge dasselbe hier auch beschrieben werden.

Das Cremometer von Chevallier (Fig. 157, S. 355) ist ein Cylinder von etwa 25 cm Höhe und 4 cm Durchmesser, welcher, in 10 Teile geteilt, bis zum Nullpunkte 100 ccm Milch fasst. Der Raum von 0—50 enthält weitere Teilstriche, von denen jeder 1 ccm bedeutet.

Man füllt diesen Cylinder bis zum Nullpunkt mit der gut gemischten Milch und lässt dieselbe bei Kellertemperatur 24 Stunden stehen, worauf man nachsieht, wie viel Raumteile Rahm sich oben gebildet haben.

Gute Vollmilch soll eine Rahmschicht von 10—140/0 bilden; halb abgerahmte soll

 $6-8^{0}/_{0}$ haben.

Von Wichtigkeit ist es ferner, die im Cremometer zurückbleibende abgerahmte Milch auf ihr specifisches Gewicht zu untersuchen, um durch Vergleichung desselben mit dem der ursprünglichen Milch unter Berücksichtigung der gewonnenen Rahmschicht beurteilen zu können, ob die Milch ursprünglich rein oder mit Wasser oder abgerahmter Milch versetzt war.

Die reiner Vollmilch entsprechende abgerahmte Milch muss ein um 0,02—0,035 höheres specifisches Gewicht oder $2-3^1/2^0$ mehr zeigen, als die ursprüngliche Milch.

Hat die abgerahmte Milch nicht um so viel höhere Grade und liegt der Rahmgehalt der ursprünglichen Milch zwischen 8—10°/0, so kann der Milch vorher bereits halb abgerahmte Milch zugesetzt sein. Zeigt die abgerahmte Milch aber nur 0,015—0,02 höheres specifisches Gewicht oder 1,5—2,0° mehr als die ursprüngliche Milch, und liegt der Rahmgehalt unter 6 oder zwischen 6—8°/0, so ist ein Zusatz von ganz abgerahmter Milch anzunehmen.

lst das specifische Gewicht der abgerahmten Milch fast gleich (1º Differenz) der ursprünglichen Milch und bildet sich nur eine geringe Rahmschicht, so ist letztere nicht nur teilweise abgerahmt gewesen, sondern hat auch einen Zusatz von Wasser erfahren.

 γ) Verfahren, welche denen von α und β gleichen.

Das Alkali-Cremometer von Quesneville¹) beruht auf der Aufrahmung der Milch unter Zusatz von Alkalilauge und Erwärmen; Short²) erwärmt die Mich mit Alkali, bis alles Fett verseift ist, scheidet dann die Fettsäuren durch Schwefelsäure ab und misst diese abgeschiedene Schicht Fettsäuren.

G. E. Patrik⁸) kocht die Milch in einer engen Röhre mit einem Gemisch von 9 Volumen reiner 90 % iger Essigsäure, 5 Volumen Schwefelsäure von 1,83 specifischem Gewicht, 2 Volumen Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht und so viel Glaubersalz, als sich in dem Säuregemisch lösen will. Alle Bestandteile der Milch lösen sich bis auf das Fett; dieses schwimmt auf der Flüssigkeit und wird dessen Menge an einer an der Glasröhre angebrachten Skala abgelesen.

Nahm⁴) scheidet ebenfalls in einer Glasröhre, die im oberen engeren Teil kalibriert ist, aus 20 ccm Milch durch Zusatz einer Flüssigkeit (wesentlich Alkalilauge) und unter Erhitzen in einem Wasserbade das Fett ab und liest die Menge an dem kalibrierten Teil der Glasröhre ab. Letztere ist für den Zweck unten mit einer Gummikugel versehen, welche gestattet, durch Pressen den unteren Meniskus der Fettschicht auf Null einzustellen.

d) Optische Milchprüfungsapparate.

Ausser diesen in der Praxis brauchbaren Methoden sind noch eine Menge Vorschläge gemacht, welche zum Teil wohl imstande sind, grobe Verfälschungen nachzuweisen, indes in Fällen, in denen es sich um einigermassen genaue Unter-

¹) Milchztg. 1885, No. 19, S. 289.

²⁾ Vergl. O. Reitmar in Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 288.

⁸⁾ Chem. Zeitung 1891, Bd. 15, Repertorium S. 83.

⁴⁾ Milchztg. 1895, S. 220.

suchungen handelt, vollständig im Stiche lassen. Diese Methoden können daher nur für Kleinkonsumenten, für Bäckereien oder auch für Haushaltungen, wo man sich in schnellster und einfachster Weise über eine annähernde Beschaffenheit der Milch Rechenschaft geben will, in Betracht kommen. Die verschiedenen vorgeschlagenen Methoden gründen sich darauf, dass die Milch um so undurchsichtiger ist, je mehr Fettkügelchen sie enthält, dagegen um so durchsichtiger, je mehr dieselben durch Abrahmen entfernt, bezw. je mehr dieselben durch Zusatz von Wasser verteilt sind. Auf diesem Prinzip beruht z. B das Feser'sche Laktoskop.

Dasselbe besteht aus einem cylindrischen Gefäss, in dessen verjüngten Boden ein Milchglaskonus eingeschmolzen ist. Man misst 4 ccm Milch ab, giesst dieselben in den Cylinder und setzt unter fortwährendem Schütteln so viel Wasser zu, bis die auf dem Milchglaskonus angebrachten 5 schwarzen Striche eben zu erkennen sind. Die in gleicher Höhe mit der Flüssigkeitssäule befindliche Zahl am Instrument entspricht direkt den vorhandenen Fettprozenten. Sind die Striche bei einem Wasserzusatz bis $2^{1}/_{2}$ deutlich zu erkennen, so ist die Milch verdächtig und der chemischen Prüfung zu unterwerfen.

Die sonstigen optischen Milchprüfungsapparate, das Laktoskop von Donné, Vogel, Trommer-Vogel, Seidlitz, Reischauer, der optische Milchprüfer von Gebr. Mittelstrass in Magdeburg, der Milchspiegel von Heusner etc. seien hier nur erwähnt.

8. Bestimmung des Trockenrückstandes bezw. Wassers.

Der Gehalt an Wasser wird ermittelt, indem man 10—12 g der gut durchgemischten Milch in einer mit etwa 15 g gewaschenem, ausgeglühtem Seesande oder einer entsprechenden Menge ausgeglühtem Bimssteinpulver beschickten, vorher gewogenen Platinschale unter häufigem Umrühren im Wasserbade bis zur Trockne verdampft und im Lufttrockenschrank bei 105° bis zur Konstanz des Gewichtes trocknet. Statt der Platinschale mit Sand oder Bimssteinpulver kann man sich auch der flachen Soxhlet'schen Nickelschalen (ohne Zusatz eines Trockenmittels) und statt des Lufttrockenschrankes des Soxhlet'schen Trockenschrankes mit Glycerinfüllung bedienen. Jedoch empflehlt es sich hierbei, nur 5—10 g Milch zu verwenden.

Es ist bei der grössten Sorgfalt nicht zu vermeiden, dass die eingetrocknete Milch, besonders wenn sie sauer ist, eine gelbe oder braune Farbe annimmt, jedenfalls ein Zeichen, dass eine gewisse Zersetzung stattgefunden hat. Um diesen Fehler zu vermeiden, stellt man wohl die auf dem Wasserbade nahezu trockene Milch auf eine Schale mit erwärmtem Sand und bringt beides unter den Recipienten einer Luftpumpe.

4. Berechnung des Fett- bezw. Trockensubstanz-Gehaltes.

Unter den vielen für diesen Zweck vorgeschlagenen Formeln sei nur die zuletzt von W. Fleischmann¹) gefundene Formel mitgeteilt, welche unter der Annahme des specifischen Gewichts des Milchfettes — 0,93 bei 15° und der fettfreien Trockensubstanz — 1,5847 berechnet worden ist.

Ist t = Trockensubstanz, f = Fettgehalt und s = specifisches Gewicht der Milch, so wird:

t = 1,2 f + 2,665
$$\frac{100 \text{ s} - 100}{\text{s}}$$
 oder s = $\frac{266,5}{266,5 + 1,2 \text{ f} - \text{t}}$,
f = 0,833 t - 2,22 $\frac{100 \text{ s} - 100}{\text{s}}$ oder s = $\frac{222}{222 + \text{f} - 0,833 \text{ t}}$.

¹⁾ Journ. f. Landwirtschaft 1885, Bd. 33, S. 251.

Hat z. B. eine Milch ergeben:

Specifisches Gewicht (8) = 1,0315, Fett (f) = 3,50 $^{\circ}$ /₀ und Trockensubstanz (t) = 12,30 $^{\circ}$ /₀, so ist:

$$t = 1.2 \times 3.50 + 2.665 \times \frac{100 \times 1.0315 - 100}{1.0315} = 12.33 \, \%$$

und

$$f = 0.833 \times 12.30 - 2.22 \times \frac{100 \times 1.0315 - 100}{1.0315} = 3.47$$
 %

Die Formeln können daher zur Berechnung eines Bestandteiles aus den 2 anderen oder als Kontrolle dazu dienen, ob man richtig gearbeitet hat.

5. Berechnung des specifischen Gewichtes der Trockensubstanz und des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz in der Milch.

a) Aus dem specifischen Gewichte (s) und dem Trockensubstanzgehalte (t) der Milch berechnet sich das specifische Gewicht der Milchtrockensubstanz

(m) nach der Formel
$$m = \frac{t s}{t s - 100 s + 100}$$
.

- b) Der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz (r) wird durch Subtraktion des Fettgehaltes (f) vom Trockensubstanzgehalt (t) erhalten: $r = t f_t$
- S. M. Babcock¹) hat für diese Berechnungen noch einfachere Formeln aufgestellt und kommt zu dem Schluss, dass die Prozente der fettfreien Trockensubstanz in der Milch für je 1 Laktodensimetergrad um rund 0,25 (bei gleichem Fettgehalt) und für je $^{1}/_{10}$ $^{0}/_{0}$ Fett um 0,02 (bei gleichem Laktodensimetergrad) zunehmen. Dieses Verhältnis findet, wenn L = Laktodensimetergrade, f = Fett bedeutet, seinen Ausdruck in folgenden Formeln: Fettfreie Trockensubstanz = $^{1}/_{4}$ L + 0,2 f und Gesamt-Trockensubstanz = $^{1}/_{4}$ L + 1,2 f. Diese einfachen Formeln sollen nur 0,04 $^{0}/_{0}$ von den nach Fleischmann's Formeln berechneten abweichende Werte geben.

6. Bestimmung des Stickstoffs und der Stickstoffverbindungen der Milch.

a) Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs.

15—20 g Milch werden direkt in einem Kolben mit 20 ccm Schwefelsäure nach Kjeldahls Methode versetzt, erst im Wasserbade oder über kleiner Flamme erhitzt und wenn das Wasser verdunstet ist, weiter nach Kjeldahl S. 132 verbrannt. Oder man trocknet Milch unter Zusatz von etwas Gips im Kolben ein und setzt dann Schwefelsäure zu.²)

b) Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe der Milch nach Ritthausen.

25 ccm Milch werden mit 400 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm Fehlingscher Kupferlösung (34,63 g Kupfersulfat pro 1 l) und weiter mit 6,5—7,5 ccm einer Lösung von Kalilauge oder Natronlauge versetzt, welche 14,2 g KHO oder 10,2 g NaHO pro 1 l enthält. — 10 ccm der letzteren entsprechen allerdings 10 ccm der Kupferlösung, d. h. fällen diese eben aus, indes genügt ein Zusatz von 6,5—7,5 ccm Kali- oder Natronlauge, weil die Milch Triphosphat und freies Alkali

¹⁾ Tweith annual report of the Agric. Exper. Station of the University of Wisconsin 1896, S. 120.

²) Die Berechnung der Milcheiweissstoffe durch Multiplikation des gefundenen N mit $6,25\,^{\circ}/_{0}$ wird als nicht genau bezeichnet, da das Kasein nur $15,7-15,8\,^{\circ}/_{0}$ und nicht $16,0\,^{\circ}/_{0}$ N enthält. J. Munk empfiehlt daher den Kasein-N bei Frauenmilch mit 6,34, bei Kuhmilch mit 6,37 zu multiplizieren.

enthält. — Die Flüssigkeit muss nach dem Absetzen des Niederschlages noch ganz schwach sauer oder neutral, keinesfalls aber alkalisch reagieren; beim geringsten Überschuss von Alkali bleibt die Flüssigkeit trübe. Die letztere wird, wenn sie klar geworden ist, durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, der Niederschlag einigemal mit Wasser dekantiert, dann aufs Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und Äther entfettet, nach dem Trocknen gewogen und verascht oder der Niederschlag wird samt dem Filter¹) nach Kjeldahl verbrannt. Aus dem gefundenen Stickstoff (d. h. Gesamt-N — Filter-N) berechnet man in letzterem die Stickstoffsubstanz durch Multiplikation mit 6,37.

Den Gehalt an Nichteiweissstoffen erfährt man durch Eindampfen des Filtrats in Hoffmeister'schen Glasschälchen und Verbrennen des samt Schälchen zerstossenen Rückstandes nach Kjeldahl.

J. Munk schlägt zum Fällen der Eiweissstoffe Gerbsäure vor.

c) Bestimmung des Kaseins, Albumins und Laktoproteins.

10—20 g Milch werden mit der 10 fachen Menge Wasser verdünnt, schwach bis höchstens 40° erwärmt und mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. Das Koagulum, welches das Fett mit eingeschlossen enthält, wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, zur Entfernung der Molke mit lauwarmem Wasser ausgewaschen, darauf getrocknet und gewogen. Das Filtrat benutzt man zur Bestimmung des Albumins und des Laktoproteins.

Der Kaseinrückstand wird mit Alkohol und darauf mit Äther zur Entfernung des Fettes ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen oder auch wie oben verbrannt.

Im Filtrat scheidet man das Albumin, welches die Eigenschaft hat, erst in der Siedehitze zu gerinnen, durch Kochen ab und bestimmt dasselbe in derselben Weise, wie das Kasein durch Wägung oder Verbrennen.

In der von Kasein und Albumin abfiltrierten Molke sind nun noch Stickstoffverbindungen enthalten, welche als peptonisierte Eiweissstoffe zu bezeichnen sind; man nennt dieselben Laktoproteine. Um auch diese zu bestimmen, dampft man das Filtrat unter Zusatz von etwas Gips im Hoffmeister'schen Schälchen zur Trockne ein, zerreibt Schale mit Inhalt und bestimmt den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl. Die erhaltene Zahl mit 6,25 multipliziert giebt den Gehalt an sonstigen Stickstoffverbindungen (Laktoprotein) an.

Oder man versetzt das von Kasein und Albumin befreite Filtrat unter Vermeidung eines Überschusses²) mit Gerbsäurelösung, sammelt den Niederschlag auf einem vorher gewogenen Filter, wäscht mit etwas Wasser aus, trocknet das Ganze inkl. Filter, entfernt die Gerbsäure aus dem trocknen Rückstande durch Auswaschen mit Alkohol-Äther, trocknet und wägt den Rückstand (als Laktoprotein und Hemialbumose).

Statt des Tannins kann man auch Phosphorwolframsäure unter Zusatz von Schwefelsäure anwenden und den erhaltenen Niederschlag direkt nach Kjeldahl auf Stickstoff untersuchen.

7. Bestimmung des Milchzuckers.

a) Durch Polarisation.

50 ccm Milch werden mit 25 ccm basisch essigsaurer Bleilösung zum Kochen erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert. Von dem vollkommen klaren Filtrat füllt man ein 200 mm-Rohr und polarisiert.

¹⁾ Das Filter darf alsdann nicht getrocknet werden.

²⁾ Pepton wird durch einen Überschuss von Gerbsäure teilweise wieder gelöst.

Im Ventzke'schen Saccharimeter bedeutet für das 200 mm-Rohr und 100 ccm Flüssigkeit ein Grad Drehung 0,326 g Milchzucker, im Laurent'schen 0,94 g; für die Soleil'sche Skala ist der Wert 0,205.

Die erhaltenen Resultate müssen, da 50 ccm Milch auf 100 verdünnt waren, verdoppelt werden. Die polarimetrische Bestimmung ist indes ungenau. 1)

b) Durch Gewichtsanalyse.

25 ccm Milch werden mit 400 ccm Wasser verdünnt und genau wie vorstehend unter 6b angegeben ist, nach Ritthausen behandelt. Die Flüssigkeit muss nach dem Zusatz der Lauge noch schwach sauer oder neutral reagieren und darf etwas Kupfer gelöst enthalten. Man füllt auf 500 ccm auf und filtriert durch ein trocknes Faltenfilter. Von dem klaren Filtrat setzt man 100 ccm zu 50 ccm kochender Fehling'scher Lösung (vergl. Lösung 18 am Schluss), erhält die Flüssigkeit 6 Minuten lang im Sieden und sammelt das ausgeschiedene Kupferoxydul in einem Reduktionsrohr auf einem Asbestfilter. Hierauf wäscht man zuerst mit heissem Wasser, alsdann mit Alkohol und schliesslich mit Äther aus, trocknet alsdann das Röhrchen im Trockenschranke und reduziert das Kupferoxydul im Wasserstoffstrom zu metallischem Kupfer. 1 mg Cu ist annähernd = 0,73 mg Milchzucker (vergl. Tabelle No. VII am Schluss).

8. Bestimmung der Asche oder Mineralstoffe der Milch.

20—30 g Milch werden nach Fleischmann unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbade völlig eingetrocknet und dann über freier Flamme langsam verkohlt. Nachdem man mehrere Male mit Wasser ausgekocht hat, brennt man den Rückstand vollständig weiss, bringt die Schale auf das Wasserbad, setzt den wässerigen Auszug nach und nach zu, verdampft, glüht gelinde und wägt nach dem Erkalten.

9. Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums.

Wenn die Milch, wie häufig im Sommer, geronnen ins Laboratorium kommt, so ist die Bestimmung des specifischen Gewichtes derselben nicht möglich. Um alsdann die Reinheit oder einen etwaigen Wasserzusatz durch das specifische Gewicht festzustellen, verwendet man statt der natürlichen Milch das Serum oder die Molken, d. h. die beim Gerinnen der Milch vom Kasein und Fett sich abscheidende grünlich-gelbe Flüssigkeit. Das specifische Gewicht des Serums reiner Milch ist nämlich ziemlich konstant; Dietzsch findet es zu 1,027—1,029; Klinger zu 1,026 bis 1,0317, im Mittel zu 1,028; P. Vieth*) zu 1,028—1,0302. Einem specifischen Gewicht der natürlichen Milch von 1,033 und höher entspricht nach Vieth ein specifisches Gewicht der Molken von 1,029, dem von Milch = 1,032 bis 1,033 ein solches der Molken von 1,0285—1,029; bei weniger gehaltreicher Milch mag das specifische Gewicht der Molken wohl auf 1,028—1,027 sinken, aber sicher nicht darunter. Letztere Angabe wird von P. Radulesku³) bestätigt. P. Vieth findet ferner, dass das specifische Gewicht der Molken für je 1° Temperaturerhöhung um 10,00032 oder um 0,32° des Laktodensimeters abnimmt.

Zur Gewinnung des Serums empfiehlt sich in erster Linie, die Milch in verschlossenen bezw. bedeckten Flaschen auf natürliche Weise gerinnen zu lassen und von dem Quarg abzufiltrieren; oder man versetzt die abgewogene Menge Milch mit

¹⁾ Vergl. Ed. v. Raumer und Ed. Späth, Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 46 u. 70.

²⁾ Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung 15. Heft, S. 332.

³) Mitteilungen aus dem pharm. Inst. u. Labor. f. angew. Chemie in Erlangen von A. Hilger 1890, 3. Heft, S. 93.

einigen Tropfen Essigsäure, erwärmt unter Bedecken oder Verkorken der Flasche event. auf etwa 40° und ersetzt nach dem Erkalten das verdunstete Wasser.

P. Radulesku verwendet auf 100 ccm Milch 2 ccm einer $20^{\,0}/_0$ igen Essigsäure und erwärmt die Mischung, ohne umzurühren, in einem bedeckten Becherglase — oder besser in einer geschlossenen Flasche — 5 bis 10 Minuten im Wasserbade ¹) bei 75—85 $^{\,0}$, wobei der Inhalt des Becherglases bezw. der Glasflasche nach 5 Minuten auf 55—65 $^{\,0}$ steigt. ²)

Sambuc koaguliert mit einer alkoholischen Weinsäurelösung von annähernd dem mittleren specifischen Gewicht der Milch.

Radules ku empfiehlt, im Serum neben dem specifischen Gewicht auch stets Trocken substanz und Fett zu ermitteln. Das Serum oder die Molke von normaler Kuhmilch enthält $6,30-7,50^{\circ}/_{0}$ Trockensubstanz und $0,22-0,28^{\circ}/_{0}$ Fett; durch Zusatz von $10^{\circ}/_{0}$ Wasser zur Milch wird der Gehalt an Trockensubstanz um 0,3 bis $0,5^{\circ}/_{0}$, der an Fett um $0,02^{\circ}/_{0}$, das specifische Gewicht um 0,0005-0,0010 erniedrigt.

Hiernach bietet die Untersuchung des Serums nicht nur bei geronnener Milch, sondern auch in sonstigen Fällen eine wertvolle Ergänzung der Milchuntersuchung zur Beurteilung einer etwaigen Verfälschung mit Wasser.

Um in der geronnenen Milch selbst das specifische Gewicht zu bestimmen, setzt M. Weibull⁸) einem bestimmten Volumen der geronnenen Milch ein abgemessenes Volumen Ammoniak (meistens ¹/₁₀ der Milch) von bestimmtem specifischem Gewicht zu, mischt durch, ermittelt das Volumen der Mischung und deren specifisches Gewicht und berechnet das specifische Gewicht der geronnenen Milch nach der Gleichung:

Volumen des Ammoniak × specifisches Gewicht des Ammoniak + Milchvolumen × specifisches Gewicht der Milch = Volumen der ammoniakalischen Flüssigkeit × specifisches Gewicht derselben.

Das Verfahren wird als zuverlässig bezeichnet.

10. Nachweis von Salpetersäure in der Milch.

Da die Milch im natürlichen Zustande — selbst, wie Schrodt⁴) gefunden hat, nach 5 tägigem Füttern mit Futterrüben und Kalisalpeter — keine Salpetersäure oder salpetrige Säure, Brunnen- bezw. Regenwasser dagegen stets mehr oder weniger Salpetersäure enthält, so kann die Prüfung auf Gehalt an letzterer unter Umständen ein Mittel zur Entscheidung der Frage mit abgeben, ob eine Milch gewässert ist oder nicht.

Der ursprünglichen Methode von Fr. Soxhlet⁵) hat Möslinger⁶) auf Grund eingehender Versuche folgende Form gegeben:

1. 100 ccm Milch werden unter Zusatz von 1,5 ccm $20^{0}/_{0}$ iger Chlorcalcium-lösung aufgekocht und filtriert.

¹⁾ Dasselbe soll nicht bis zum Sieden erhitzt werden, weil sonst ausser Kasein auch Albumin feinflockig gerinnt und ein trübes Filtrat erhalten wird.

³) E. Reich hat (Milchztg. 1892, S. 274) vorgeschlagen, 100 ccm mit 0,4 ccm Essigsäure in einer Flasche von 200 ccm Inhalt tüchtig durchzuschütteln, 5–6 Minuten auf 60–65° zu erwärmen, abzukühlen, durch ein trocknes Filter in ein trocknes Kölbchen zu filtrieren, das Filtrat durch 5–6 Minuten langes Erwärmen in einem kochenden Wasserbade auch von Albumin zu befreien und erst das rasch abgekühlte, von Albumin befreite Filtrat hiervon zur Bestimmung des specifischen Gewichtes zu verwenden.

⁵) Chem. Zeitung 1893, No. 91 und Milchztg. 1894, S. 247.

⁴⁾ Jahresb. d. milchw. Versuchs-Station Kiel 1884/85.

^{b)} Das nach Behandlung mit Chlorcalcium erhaltene Filtrat mit einigen Tropfen einer konzentrierten Schwefelsäure, welche 2 0/0 Diphenylamin enthält, zu versetzen und diese milchige Flüssigkeit auf konzentrierte Schwefelsäure aufzuschichten.

⁶⁾ Bericht üb. d. 7. Versammlung bayer. Chemiker in Speier 1888. Berlin 1889. S. 88.

- 2. 20 mg Diphenylamin werden in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen Schwefelsäure + 3 Volumen Wasser) gelöst und diese Lösung zu 100 ccm mit reiner konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt.
- 3. 2 ccm der Diphenylaminlösung (2) werden in ein kleines weisses Porzellanschälchen gebracht. Alsdann lässt man vom Filtrat (1) $^{1}/_{2}$ ccm tropfenweise in die Mitte der Lösung fallen und das Ganze, ohne zu mischen, 2—3 Minuten ruhig stehen. Erst dann bewege man die Schale anfangs langsam hin und her, lasse wieder einige Zeit stehen u. s. f., bis die bei Vorhandenseiu von Salpetersäure zunächst auftretenden, mehr oder weniger intensiv blauen Streifen sich verbreitert haben und schliesslich die ganze Flüssigkeit gleichmässig mehr oder weniger intensiv blau gefärbt erscheinen lassen.

Auf diese Weise lassen sich nach Möslinger noch eben 2 mg, ganz deutlich aber noch 3—4 mg Salpetersäure in 1 l Milch nachweisen.

Das von Szilasi vorgeschlagene Verfahren, die Milch direkt zu verwenden, einige Tropfen derselben auf 1 ccm einer $2^0/_0$ igen Diphenylamin-Schwefelsänrelösung zu schichten und ruhig stehen zu lassen, ist nach Möslinger trügerisch und zu verwerfen.

Wenn kleinere Mengen Salpetersäure vorhanden sind, werden 450 ccm Milch mit 6—7 ccm der 20% igen Chlorcalciumlösung aufgekocht, das Filtrat (etwa 300 ccm) mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und hiervon ca. 120 bis 150 ccm abdestilliert. Das Destillat wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, über der Flamme in der Platinschale auf etwa 5 ccm eingedampft und diese Lösung, wie oben das Milchfiltrat selbst, in der beschriebenen Weise geprüft.

Durch Anwendung von mehr Milch und durch stärkere Konzentration des Destillats lassen sich die geringsten Mengen Salpetersäure nachweisen; indes ist zu berücksichtigen, dass Spuren von Salpetersäure auch von dem an den Milchgefässen anhängenden Wasser herrühren können, womit die Gefässe ausgespült wurden. Dieser Umstand muss berücksichtigt werden und soll eine Fälschung der Milch nie allein aus dem Nachweis von Salpetersäure geschlossen werden.

11. Bestimmung des Säuregehaltes der Milch.

a) Verfahren von Soxhlet und Henkel.

50 ccm Milch werden nach Soxhlet und Henkel mit 2 ccm einer $2^{0}/_{0}$ igen Lösung von Phenolphtalein in Alkohol versetzt und darauf mit $^{1}/_{4}$ Normalnatronlauge titriert, bis eine eben bemerkbare Rötlichfärbung eintritt. Die verbrauchte Anzahl ccm Natronlauge ergiebt die Säuregrade.

Dieses Verfahren muss genau innegehalten werden, um vergleichbare Resultate zu erhalten; besonders darf nicht mit Wasser verdünnt werden.

Frische Kuhmilch zeigt 2—4 Säuregrade; Milch, welche beim Kochen gerinnt, 5,5—6,5, und Milch kurz vor der freiwilligen Gerinnung in der Kälte 15 bis 16 Säuregrade.

b) Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer. 1)

10 ccm Milch werden in einem bei 30 ccm Inhalt mit einer Marke versehenen Schüttelfläschchen mit 20 ccm destilliertem (d. h. säurefreiem) Wasser sowie mit 5 Tropfen einer $5\,^0/_0$ igen alkoholischen Phenolphtaleinlösung versetzt und darauf aus einer in $^1/_{10}$ ccm eingeteilten Bürette mit $^1/_{10}$ Normalalkali titriert, bis eben Rotfärbung eintritt.

Die Anzahl der so zur Sättigung der Säure verbrauchten $^1/_{10}$ ccm Normalalkali umgerechnet auf 100 ccm Milch, also multipliziert mit 10, drücken die Säure-

¹⁾ Chem. Zeitung 1891, S. 1108, desgl. 1892, S. 1496 und 1596.

grade aus. Haben 10 ccm Milch zur Neutralisation 1,5 ccm ¹/₁₀ Normalalkali verbraucht, so hat die Milch 15 Säuregrade.

Frische Kuhmilch direkt nach dem Melken hat 10—18 Säuregrade, nach weiteren 6 Stunden (bei Aufbewahrung in kühlen Räumen) 14—25, nach weiteren 48 Stunden 30—100 Säuregrade. Eine Milch, welche nach diesem Verfahren 23 Säuregrade und mehr aufweist, gerinnt beim Kochen.

Das Verfahren von Thörner-Pfeiffer wird dem Soxhlet-Henkel'schen vielfach vorgezogen; durch Multiplikation der verbrauchten ¹/₁₀ ccm Normalalkali mit 0,009 erhält man die Menge der Milchsäure.

c) Verfahren von Soxhlet und Plaut sur Bestimmung des Inkubationsstadiums.

Soxhlet nennt die Zeitdauer, welche vom Melken bis zum Eintritt der Zunahme des Säuregrades verstreicht, Inkubationsstadium. Dasselbe dauert bei kuhwarmer Milch 3—8 Stunden, bei 10^o dagegen 52—75 Stunden, und zwar um so länger, je reinlicher die Milch gemolken war.

Das von Plaut ausgearbeitete Verfahren ist folgendes:

Man bestimmt zunächst von der zu untersuchenden Milch den Säuregrad in gekochtem und in ungekochtem Zustande. Die Ausführung dieser Bestimmung geschieht folgendermassen: In zwei Kölbehen von 100 ccm Inhalt werden je 25 ccm der frisch angekommenen, gut umgeschüttelten Milch gebracht und dann das eine über dem Bunsenbrenner unter fortwährendem Drehen so lange mittelst Papierhalter gehalten, bis einmaliges Aufkochen erfolgt (etwa 1 Minute), worauf das Kölbehen in kaltes Wasser gesetzt wird. Dann giebt man zum anderen Kölbehen 1 ccm 20% ige alkoholische Phenolphtaleinlösung, titriert mit Barytlösung (1 ccm = 5 mg SO₃) bis die Rosafärbung deutlich eingetreten ist. Nach dem Abkühlen des ersten Kölbehens wird dieses in derselben Weise titriert.

Ist diese Säurebestimmung in der frisch angekommenen Milch erfolgt, so setzt man 120 ccm derselben in Wasser von 40°, um sie auf 37° zu bringen, und dann mit Wattepfropf bedeckt in den Brutofen von 37°. Nach gewissen Zeiträumen nimmt man mit der Pipette 2×25 ccm heraus und titriert wieder in der gekochten und ungekochten Milch, was man event. mehrmals wiederholt.

Plaut hat nach vielfachen derartigen Untersuchungen folgende Regeln für die Beurteilung gefunden:

Frische, reinlich gemolkene Milch hält sich mindestens 5 Stunden lang unverändert im Brutofen.

Frische, unreinlich gemolkene Milch zeigt nach 4 Stunden noch keine, nach 5 Stunden schon eine beginnende Zunahme der Säuerung.

Mittelreinlich gemolkene Milch, die sich noch in den ersten zwei Dritteln der Inkubationsperiode befindet, zeigt nach 2 Stunden gewöhnlich eine Abnahme der Säuerung in der ungekochten Probe und vollständige Säurekonstanz in der gekochten Probe. Nach 31/2 Stunden beginnt das Steigen der Säurekurve.

Jede Milch, welche sich im letzten Drittel der Inkubation befindet, zeigt nach 2 Stunden (gekochte und ungekochte Probe) in Bezug auf Säuremenge keine oder eine geringe Erhöhung gegenüber der Anfangstitrierung; nach 3 Stunden starke Zunahme in beiden Proben.

Jede Milch, die das Inkubationsstadium überschritten hat, zeigt schon nach der ersten Stunde deutliche Säurezunahme in beiden Proben, auch bei Zimmertemperatur.

Die vorstehenden Methoden der Prüfung der Marktmilch auf ihre Haltbarkeit bezw. ihren ökonomischen Wert kann sich selbstverständlich nur auf rohe Milch oder gewöhnliche Marktmilch erstrecken. Marktmilch, welche vorher gekocht oder auch pasteurisiert worden war, wird sich anders verhalten und namentlich stets eine Zunahme des Säuerungsgrades, eine Ausscheidung von Käse (durch ein von Bakterien produziertes labähnliches Ferment) oder eine Peptonisierung der Milch oder beide Erscheinungen aufweisen.

12. Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch.

a) Gärprobe nach Walther und Gerber. Die so benannte Untersuchung hat den Zweck, die Milch auf ihre Haltbarkeit zu prüsen, d. h. die Zeit zu bestimmen, welche versliesst, um dieselbe zum Gerinnen zu bringen. Man hat gefunden, dass frische, gute Milch bei einer Temperatur von 45° erst nach 12 Stunden gerinnt. Eine von Natur aus kranke Milch oder solche, welche bei ungentigender Reinigung der Milchgefässe Fäulnisstoffe wie Spaltpilze in grösserer Menge beigemischt enthält, gerinnt schon nach viel kürzerer Zeit.

Die für diese Untersuchung vorgeschlagene, von Dietzsch veränderte Methode

ist folgende:

Ein kleiner viereckiger Glaskasten mit Blechboden von der Grösse eines hohen Cigarrenkistchens wird mit Wasser von 45° gefüllt. Auf dem Rande des Kastens liegen durchlöcherte Blechstreifen, deren Öffnungen so gross sind, dass dieselben Reagenzgläser von 2¹/2 cm Durchmesser fassen. Die 15 cm hohen, zuvor durch Erhitzen auf 150—160° sterilisierten und mit sterilisiertem Wattepfropfen verstopften Reagenzgläschen werden etwa 8/4 mit der zu untersuchenden Milch gefüllt, mit dem Wattepfropfen schnell geschlossen und in das auf 45° erwärmte Wasser gesenkt. Durch eine kleine Flamme hält man das Wasser des Kastens 12 Stunden lang auf 45°; durch zeitweiliges Nachschauen sieht man, welche Veränderung mit der Milch vor sich geht.

Ist dieselbe nach 12 Stunden nicht geronnen, so kann man von einer gesunden Beschaffenheit und Haltbarkeit der Milch überzeugt sein. Findet indes schon nach 9 Stunden ein Gerinnen statt, so ist dieselbe als verdächtig zu bezeichnen und verlangt eine wiederholte Revision.

Eine Milch, welche schon nach 6 Stunden eine Veränderung erlitten hat, einen unangenehmen Geruch zeigt, geronnen oder flockig geworden ist, Kohlensäurebläschen entwickelt etc., ist zu beanstanden, von der Käserei auszuschliessen und verlangt eine aufmerksame Forschung nach der Ursache des vorzeitigen Verderbens.

Es ist einleuchtend, dass die Gärprobe nur bei einer frischen oder höchstens wenige Stunden alten Milch von Wert sein kann; denn wenn im Hochsommer eine am Abend gemolkene Milch am folgenden Morgen dieser Probe unterworfen wird, so ist so viel Zeit verflossen, dass die nicht von der Milch fernzuhaltenden Pilze sich in so grosser Menge vermehrt haben, dass die Säuerung und das Gerinnen schon sehr früh eintreten muss. Auch kann eine einmalige Probe nicht stichhaltig sein für die Beurteilung über Haltbarkeit der Milch; nur durch 3—4 Tage hintereinander angestellte Gärproben der Milch eines Viehstapels lassen sich Urteile über Tauglichkeit oder Untauglichkeit derselben für Molkereioder Genusszwecke gewinnen.

b) Kaseinprobe nach Schaffer. Nach Schaffer wird dieselbe folgendermassen ausgeführt:

100 ccm Milch werden in mit Marke versehene Milchgläser gegeben, welche in ein Wasserbad von 35° eintauchen. Ferner löst man eine Hansen'sche Labtablette (kleinste Nummer) in Wasser von 25—30° und füllt auf 1/2 l auf. Von dieser Lablösung werden 2 ccm jenen auf 35° erwärmten 100 ccm Milch zugegeben, durch Schütteln und Umrühren gemischt und die Gläser wieder in das Wasserbad gesenkt. Darauf wird durch häufiges Nachschauen beobachtet, wann ein vollständiges Gerinnen eintritt.

Normale frische Milch gerinnt in kaum weniger als 10 und kaum mehr als 20 Mi-

nuten vollständig und gleichmässig.

Dauert die Gerinnung sehr lange oder tritt sie gar nicht ein, ist ferner das Gerinnsel ungleichmässig klumpig oder feinflockig und die Molke milchig, so ist die Milch zum Käsen nicht brauchbar. Kolostrum- (Biestmilch) und saure Milch sollen schon nach 7 bis 8 Minuten, dagegen rässe oder salzige Milch nur teilweise oder gar nicht gerinnen (dicken). Milch von fieberkranken Tieren gerinnt nur langsam und solche von Tieren mit Euterentzundung soll flockig gerinnen. Die Meinungen über die Brauchbarkeit dieser Methode zur Auffindung von Milchfehlern sind sehr verschieden und werden namentlich die oben angeführten Angaben über das Verhalten verschiedenartig kranker Milch als nicht immer zutreffend angezweifelt.

c) Labgärprobe nach Diethelm. Eine dritte ähnliche Methode ist die Labgärprobe von Diethelm. Dieselbe ist in ihrer Ausführung eine Modifikation der gewöhnlichen Gärprobe, indem der Milch in den Probegläschen einfach 2 ccm frische Labflüssigkeit (wie sie zur Kaseinprobe verwendet wird) zugesetzt werden. Die Milch gerinnt dann schon nach kurzer Zeit. Nach 12 stündigem Stehen werden die Käschen auf ihre Form und Lochung untersucht. Die cylindrischen Käschen erscheinen entweder gerade oder spiralig gewunden oder gebläht oder zerrissen, blasig und rissig. Schneidet man sie auseinander, so sind sie entweder gleichmässig dicht oder haben ganz kleine wenige Löcher oder sind grosslochig, blasig, oder rissig. Manchmal haben sich gar keine Käschen gebildet, sondern die Kaseinmasse liegt als zerrissene, flockige Masse am Boden. Auch die Molke kann eine abnorme Farbe haben und von Blasen durchsetzt sein. Gesunde, gute Milch soll ein glattes geschmeidiges Käschen, frei von Lochung, liefern. Fehlerhafte "triebige" Milch soll dagegen Käse geben, welche hart, lederartig sind, "rissige" Lochung besitzen und bisweilen stark aufgetrieben sind. Biestmilch giebt ein unappetitliches, stark gefärbtes Käschen.

Die Meinungen, welche von den 3 Methoden die sicherste ist, sind sehr geteilt, doch wird allgemein der Gärprobe der Vorzug gegeben und fast sämtliche Analytiker stimmen darin überein, dass nicht alle Fehler durch eine Methode ausfindig gemacht werden und dass man öfters Täuschungen ausgesetzt ist. Es wird daher empfohlen, neben der Gärprobe, wenn möglich, auch die beiden anderen Proben auszuführen. Die Erfahrungen über sämtliche Methoden sind noch nicht ausreichend.

18. Nachweis von gekochter Milch.

Zur Frage, ob Milch frisch oder gekocht (bezw. höher als 70—80° erwärmt) worden ist, wird vorgeschlagen, die Milch mit Guajaktinktur zu versetzen; das Eintreten der blauen Farbe (herrührend von Ozon) soll auf frische Milch hindeuten.

Dieses Verfahren ist aber ebenso unsicher wie die Prüfung auf Bakterienkeime, die in gekochter Milch nur gering sein sollen.

Sicherer gelingt der Nachweis nach M. Rubner¹) in der Weise, dass man zu der Milch so lange Kochsalz unter häufigem Umschütteln zusetzt, bis sich ungelöstes Kochsalz am Boden ansammelt, dann auf 30—40° erwärmt, filtriert und das lichte gelbliche Filtrat zum Kochen erhitzt. Vorher gekochte Milch giebt keine oder nur geringe Eiweissabscheidung; tritt letztere ein, so liegt ungekochte Milch oder ein Gemenge von gekochter oder ungekochter Milch vor.

Ebenso zweckmässig ist es, die Milch auf natürliche Weise gerinnen zu lassen und das Filtrat (Serum) zur Prüfung zu verwenden.

14. Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch.

Für das Renk'sche²) Verfahren hat A. Stutzer³) einen Apparat angegeben, der aus einer Milchflasche, einem auf ihren Hals passenden Gummischlauch von wenigen Centimeter Länge, einem Quetschhahn und einem ebenfalls in den Gummischlauch passenden starken Reagenzglase besteht. Man befeuchtet zunächst den kleinen Gummischlauch, stülpt ihn über das Reagenzrohr, setzt den Quetschhahn auf, schiebt das Ganze über die mit etwa 1 l Milch gefüllte Flasche und kehrt letztere um. Die Flasche bleibt unter Öffnen des Quetschhahnes etwa 1—2 Stunden umgekehrt stehen, bis sich der ärgste Schmutz im tiefsten Teile der Reagenzflasche angesammelt hat, dann schraubt man den Quetschhahn zu, stürzt die

¹⁾ Hygien. Rundschau 1895, S. 1021.

²⁾ Münchn. medic. Wochenschrift 1891, No. 6 und 7.

³⁾ A. Stutzer: Die Milch als Kindernahrung u. s. w. Strauss, Bonn 1895.

Flasche wieder in die gewöhnliche Lage, nimmt den Gummischlauch 1) mit dem mit Schmutz gefüllten Reagenzglase fort, giesst den Inhalt des Röhrchens in ein Becherglas oder besser in ein hohes cylindrisches Gefäss, übergiesst mit Wasser und dekantiert nach dem Absitzen bis auf einen kleineren Rest, ohne den Niederschlag aufzurühren. Die Dekantation wiederholt man so oft, bis das überstehende Wasser hell und klar ist. Dann giebt man den Niederschlag auf ein getrocknetes und gewogenes Filter, zieht den Rückstand mit Alkohol und Äther aus und trocknet bis zum konstanten Gewicht.

Nach Renk's Angaben beträgt der durchschnittliche Gehalt der Milch an Schmutz etwa 9,0-10,3 mg in 1 l.

15. Nachweiss von Bakterienkeimen in der Milch.

Bezüglich des Nachweises von Bakterienkeimen in der Milch muss auf die Lehrbücher der bakteriologischen Untersuchungen verwiesen werden.

16. Nachweis von Conservierungsmitteln.

a) Nachweis von Soda. Verwendet wird für 1 l Milch bis zu 1 g wasserfreie Soda, welche die schwach alkalische Reaktion der Milch erhöht.

Zum sichereren Nachweis werden nach A. Hilger 50 ccm Milch mit der 5 fachen Wassermenge verdünnt, erhitzt, mit wenig Alkohol zum Gerinnen gebracht und filtriert. Das auf die Hälfte eingeengte Filtrat lässt an der alkalischen Reaktion die Gegenwart von Alkalikarbonat deutlich erkennen.

Oder man bestimmt nach Soxhlet-Scheide in der Milchasche quantitativ die Kohlensäure, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Asche der natürlichen Milch nicht mehr als 2% Kohlensäure enthält.

- b) Salicylsäure nach der von Ch. Girard²) angegebenen Methode. 100 ccm der zu prüfenden Milch und 100 ccm Wasser von 60° werden mit 8 Tropfen Essigsäure und 8 Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt, geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wird mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt, welcher die Salicylsäure aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Äthers wird dieselbe in Wasser aufgenommen und kann durch die bekannte Reaktion (mit einem Tropfen einer 1°/0 igen Eisenchloridlösung an der violetten Färbung) nachgewiesen werden.
- c) Benzoesäure nach E. Meissl.⁸) 250—500 ccm Milch werden mit einigen Tropfen Kalk- oder Barytwasser alkalisch gemacht, auf ein Viertel eingedunstet und unter Zusatz von etwas Gipspulver zur Trockne verdampft; die trockne feingepulverte Masse wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und 3—4 mal mit 50% igem Alkohol kalt ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren alkoholischen Auszüge werden mit Barytwasser neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingeengt. Dieser Rückstand wird abermals mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten fast reine Benzoesäure, die man in wenig warmem Wasser löst und durch Zusatz von einem Tropfen Natriumacetat und neutraler Eisenchloridlösung als einen rötlichen Niederschlag von benzoesaurem Eiseu erkennt.
- d) Borsäure und Borax nach E. Meissl. 8) 100 ccm mit Kalkmilch oder Soda alkalisch gemachte Milch werden eingedampft und verascht. Die Asche wird in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung von der Kohle abfiltriert und das wieder

¹) Der Gummiverschluss wird zweckmässig gleich nach der Abtrennung gereinigt, damit sich nicht Milchteile fest an denselben ansetzen, die sich später nur schwer entfernen lassen.

²) Zeitschr. f. anal. Chemie 1883, Bd. 22, S. 277.

³⁾ Ebendort 1882, Bd. 21, S. 531.

alkalisch gemachte Filtrat zur Trockne eingedampft; hierauf befeuchtet man den Rückstand mit stark verdünnter Salzsäure, durchtränkt den Krystallbrei mit Curcumatinktur und trocknet auf dem Wasserbade ein. Bei Gegenwart der geringsten Spur Borsäure erscheint der Rückstand deutlich zinnober- bis kirschrot. (Eine etwa durch konzentrierte Salzsäure entstehende kirschrote Färbung des Curcumafarbstoffes verschwindet auf Wasserzusatz sofort.) Die mit Curcuma geprüfte Asche kann noch zur Flammenreaktion benutzt werden, indem man mit Methylalkohol versetzt, in einem Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Pfropfen mit Zu- und Ableitungsrohr Wasserstoff durchleitet und diesen anzündet.

Will man die Borsäure quantitativ bestimmen, so verdampft und verascht man unter Zusatz von Kaliumkarbonat, und bestimmt die Borsäure in der Asche entweder nach dem Verfahren von Stromeyer-Fresenius¹) als Kieselfluorkalium oder nach dem Verfahren von Rosenbladt und Gooch²) durch Destillation mit Methylalkohol.

- e) Formaldehyd.
- α) Auf Formaldehyd prüft man nach Thomson³) in der Weise, dass man von 100 ccm Milch 20 ccm abdestilliert, das Destillat mit 5 Tropfen einer ammoniakalischen Silbernitratlösung versetzt (1 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser gelöst, mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat, dann mit Wasser auf 50 ccm verdünnt), einige Stunden im Dunkeln aufbewahrt und abwartet, ob eine schwarze Trübung oder ein Niederschlag entsteht.
- β) 1 Tropfen des Destillates wird mit 1 Tropfen Ammoniak auf einem Objektträger verdampft, wobei charakteristische Krystalle von Hexamethylentetramin hinterbleiben. Diese Verbindung giebt mit Quecksilberchlorid, Phosphormolybdänsäure, Kalium-Quecksilberjodid und zahlreichen anderen Substanzen charakteristisch krystallisierende Doppelverbindungen etc., die man unter dem Mikroskop beobachtet. (4)
- y) Mit Peptonlösung und konzentrierter Schwefelsäure versetzt, zeigt das Formaldehyd enthaltende Destillat eine Blaufärbung. 6)
- δ) Versetzt man das Destillat mit einer durch schweflige S\u00e4ure entf\u00e4rbten Fuchsinl\u00f6sung, so f\u00e4rbt es sich bei Gegenwart von Formaldehyd rot. 7)

17. Anhaltspunkte für die Beurteilung.

Wenn sich auch für die Schwankungen der Menge der einzelnen Bestandteile der Milch und für die Schwankungen des specifischen Gewichtes Grenzen, die für die verschiedenen Gegenden Deutschlands in gleichem Masse Geltung beanspruchen dürften, nicht aufstellen lassen, und wenn es daher als unerlässlich bezeichnet werden muss, sich für jeden Bezirk, in dem eine Kontrolle ausgeübt werden soll, durch ausgedehnte Untersuchungen und Beobachtungen sichere Anhaltspunkte für sein Urteil zu verschaffen, so darf man bei den für Deutschland geltenden Verhältnissen für Marktmilch und für weitaus die Mehrzahl der Fälle wohl annehmen, es schwanke bei unverfälschter Milch

und es sinke der Gehalt der Trockensubstanz an Fett nicht unter 200/0, bezw. es erhebe sich das specifische Gewicht der Trockensubstanz nicht über 1,4. Bei täglich dreimaligem

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1886, Bd. 25, S. 204.

²⁾ Ebendort 1887, Bd. 26, S. 18.

⁸⁾ Chem. News 1895, Bd. 71, S. 247.

⁴⁾ Romyn, Pharm. Ztg. 1895, Bd. 40. S. 407.

b) H. Droop Richmond und L. Kidgell Roseley, Analyst 1895, Bd. 20, S. 154.

⁶⁾ Samuel Rideal, Analyst 1895, Bd. 20, S. 157.

⁷⁾ Über ein anderes Verfahren zum Nachweis von Formaldehyd vergl. A. Brochet und R. Cambier, Compt. rend. 1895, Bd. 120, S. 449.

Melken kann der Fettgehalt der Morgenmilch aus den angegebenen Grenzen nach unten sehr wohl heraustreten, ohne dass Fälschung vorliegt.

Für die Erkennung der oben angeführten Arten der Milchfälschung dienen folgende

Anhaltspunkte:

1. Durch die Wässerung der Milch wird a) das specifische Gewicht der Milch und des Serums erniedrigt, b) der Gehalt der Milch an sämtlichen Bestandteilen gleichmässig erniedrigt, einschliesslich des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz. Dagegen c) bleibt der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz bezw. deren specifisches Gewicht normal.

Eine Milch ist, falls es sich nicht um die Milch einer einzelnen Kuh handelt, als gewässert zu bezeichnen, wenn das specifische Gewicht der Milch unter 1,028, das des Serums unter 1,026 und der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz unter 8 % erheblich herabsinkt.

Fällt hierbei der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz nicht unter $20\,$ %, bezw. steigt das specifische Gewicht derselben nicht über 1,4, so ist nur eine Wässerung anzunehmen.

- 2. Durch die Entrahmung der Milch oder das Vermischen von Milch mit entrahmter Milch wird
 - a) das specifische Gewicht der Milch erhöht, während das des Serums dasselbe bleibt;
- b) auch Trockensubstanz- und Fettgehalt werden erniedrigt, jedoch letzterer verhältnismässig mehr als ersterer; der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz wird jedoch durch Entrahmung nicht verändert;
- c) der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz fällt, bezw. ihr specifisches Gewicht steigt. Eine Milch ist, falls es sich nicht um die Milch einer einzelnen Kuh handelt, als entrahmt oder als mit entrahmter Milch vermischt zu bezeichnen, wenn bei erhöhtem specifischen Gewicht der Milch und normalem specifischen Gewichte des Serums der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz unter 20% erheblich sinkt, bezw. ihr specifisches Gewicht über 1,4 erheblich steigt. 1)
- 3. Wässerung und Entrahmung gleichszeitig liegen vor, wenn bei unter Umständen normalem specifischen Gewicht der Milch, das des Serums erheblich unter 1,026 sinkt und bei erniedrigtem Gehalt an sämtlichen Milchbestandteilen der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz erheblich unter 20% sinkt bezw., deren specifisches Gewicht erheblich über 1,4 steigt.

Durch die vorstehenden Anhaltspunkte können nur verhältnismässig grobe Verfälschungen der Milch nachgewiesen werden, auch ist es unmöglich, auch nur annähernd den Grad derselben festzustellen. Entfernen sich daher die gefundenen Zahlen nur wenig von den oben angeführten nach oben wie nach unten, oder soll der Grad der Verfälschung annähernd festgestellt werden, so ist unbedingt erforderlich

18. Die Stallprobe.

Die Stallprobe ist nur möglich, wenn sicher festgestellt werden kann, aus welchem Stalle die fragliche Milch kommt und sie hat nur dann einen Zweck, wenn ganz genau bekannt ist, von welcher Melkzeit²) die Milch herrührt. Sie besteht darin, dass man zu derselben Melkzeit, zu der die verdächtige Milch gemolken sein soll, am besten von derselben Person, welche gewöhnlich melkt, das Melken besorgen lässt, eine Durchschnittsprobe von der ganzen ermolkenen Milchmenge nimmt, diese untersucht, die nunmehr erhaltenen Ergebnisse mit den früheren vergleicht und sorgfältig erwägt, ob die Vergleichung den bestehenden Verdacht bestätigt oder nicht.

¹) Bei dem Schluss auf Entrahmung ist jedoch grosse Vorsicht erforderlich, da verschiedene Umstände, so Futterwechsel, Witterung etc., gerade auf den Fettgehalt von grossem Einfluss sind.

³⁾ Stammt die Milch von einer einzelnen Kuh, so ist die Stallprobe mehrmals an verschiedenen Tagen zu wiederholen, weil nicht nur das einzelne, sondern auch das Tagesgemelke einer einzelnen Kuh von einem Tage zum anderen so schwankt, dass sich auf Grund einer beschlagnahmten und einer Stallprobe ein sic r s Gutachten nicht abgeben lässt.

Bei der Stallprobe, die durch den Sachverständigen selbst oder eine hinreichend unterrichtete Person (Polizeibeamten) erfolgen muss, ist auf folgende Punkte besonders und zwar stets Rücksicht zu nehmen:

- 1. Die Stallprobe ist bei derjenigen Melkzeit, bezw. denjenigen Melkzeiten vorzunehmen, welcher bezw. welchen die fragliche Probe entstammte.
- 2. Die Stallprobe ist am besten schon 24 Stunden später, auf keinen Fall später als 3 Tage nach der Melkzeit der fraglichen Milch vorzunehmen.
- 3. Die Probe muss sich auf alle Kühe, aber auch nur auf diejenigen erstrecken, welchen die fragliche Milch entstammte.
- 4. Es ist dafür zu sorgen, dass sämtliche Kühe vollständig ausgemolken werden und ist dies von demjenigen, welcher die Stallprobe vornimmt, zu kontrollieren.
- 5. Von der gut durchmischten, abgekühlten Milch sämtlicher in Frage kommender Kühe ist eine Durchschnittsprobe von $\frac{1}{2}$ —1 l in einer reinen, trocknen, vollständig gefüllten Flasche versiegelt, möglichst schnell der Kontrollstelle einzusenden, wobei es sich empfiehlt, im Sommer dieselbe mit Eis zu kühlen.
 - 6. Es ist möglichst genau zu erforschen und anzugeben:
 - a) die Anzahl der vorhandenen milchenden Kühe, von denen die Milch entstammt,
 - b) Ernährungs- und Gesundheitszustand, sowie Zeit der Laktation der Kühe,
- c) ob und welche Veränderungen in der Haltung der Kühe zwischen der Zeit, welcher die fragliche Probe entstammte, bezw. kurz vorher und der Zeit der Stallprobe stattgefunden haben,
 - d) ob in dieser Zeit ein Witterungsumschlag stattgefunden hat.

Es empfiehlt sich, für die Stallprobe gedruckte Vorschriften vorrätig zu halten, auf denen die unter 1—6 angegebenen Punkte angeführt sind, auf denen die unter 6 bezeichneten Angaben zu machen und die gleichzeitig mit der entnommenen Milchprobe der Kontrollstelle einzusenden sind.

Wird die Stallprobe unter genauer Einhaltung vorstehender Vorschriften genommen und ist eine wesentliche Veränderung in den unter 6 b—d aufgeführten Punkten nicht eingetreten, so werden sich die Ergebnisse der beiden Analysen, falls eine Fälschung nicht vorliegt, gewöhnlich für das specifische Gewicht der Mischmilch um nicht mehr als 2 Einheiten der dritten Decimale, für den Gehalt an Fett um nicht mehr als $0.3\,\%$ 0 und für den an Trockensubstanz um nicht mehr als $1\,\%$ 0 unterscheiden. Grössere Unterschiede sind nur ausnahmsweise bei der Milch einzelner Kühe beobachtet worden. $1\,\%$ 1

Fr. J. Herz²) berechnet bei einer grossen Zahl von Stallproben (60), die er an aufeinander folgenden Tagen aus einem Stalle von 7 milchenden Kühen entnahm, aus den 1, 2, 3 bis 20 Tage vorher genommenen Proben Wasserzusätze bis zu $4^{0}/_{0}$ und eine Abnahme des Fettgehaltes der Trockensubstanz, die im ganzen zwischen 27,17 und 32,78 $^{0}/_{0}$ schwankte, gegen den Tag zuvor bis zu $2,64^{0}/_{0}$.

Da geringe Fälschungen dem Fälscher nicht den beabsichtigten Gewinn bringen und bei den Schwankungen auch bei vorschriftsmässig vorgenommenen Stallproben bei der Beurteilung einer Milch grosse Vorsicht geboten ist, so empfichlt es sich, wenn es sich um die Milch mehrerer Kühe handelt, erst dann eine Milch als gewässert zu beanstanden, wenn der berechnete Wasserzusatz wenigstens $10\,^{0}/_{0}$ beträgt, oder erst dann eine Milch als teilweise entrahmt bezw. mit Magermilch vermischt zu bezeichnen, wenn der Fettgehalt der Trockensubstanz in der fraglichen Probe um wenigstens $5\,^{0}/_{0}$ geringer ist als in der bei der Stallprobe entnommenen Probe.

¹) Von anderer Seite gegen die Zuverlässigkeit der Stallprobe gemachte Einwendungen sind von Mader (Milchztg. 1894, No. 11, S. 167) als auf unrichtigen analytischen Befunden beruhend zurückgewiesen.

Über den Wert der Stallprobe. Mitteilungen des milchw. Vereins im Allgäu 1895,
 Bd. 5, S. 37.

19. Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades.

1. Wenn nur Wasser zugesetzt ist.

Für die Berechnung eines etwaigen Wasserzusatzes zur Milch ist, um genaue Anhaltspunkte zu erhalten, erforderlich, dass neben der fraglichen gelieferten Milch die Stallprobe mindestens innerhalb der 3 folgenden Tage vorgenommen wird.

Wenn eine solche Stallprobe nicht vorgenommen werden kann, dann muss man allerdings Mittelwerte, nämlich für specifisches Gewicht reiner Milch = 1,0315 und für Fett = 3,50% au Grunde legen. (Der Fettgehalt pflegt aber je nach den Viehrassen, der Fütterungsweise in den einzelnen Gegenden sehr verschieden zu sein und ist daher der Mittelwert örtlich verschieden zu normieren.)

Bedeutet:

G - Gewicht der aus einem Liter reiner Milch durch Wasserzusatz hergestellten Menge gewässerter Milch in g.

g - Gewicht von 1 l der Stallprobenmilch,

s₁ = specifisches Gewicht der Stallprobenmilch, oder wenn solches nicht vorliegt, mittleres specifisches Gewicht 1,0315 (bezw. Grade nach Ambühl Formel II),

s₂ = specifisches Gewicht der untersuchten Milch bezw. Grade für Formel II,

s₃ = specifisches Gewicht des Wassers = 1,

f₁ = Fettgehalt der Stallprobe oder mittlerer Fettgehalt = 3,5%

f₂ - Fettgehalt der untersuchten Milch,

W = Wasserzusatz,

so berechnet sich der Wasserzusatz entweder nach der Formel:

I)
$$G = \frac{g \times s_2 (s_1 - s_3)}{s_1 (s_2 - s_3)}$$
 (Vogel)

oder

II)
$$W = \frac{s_1 - s_2}{s_2} 100 \text{ (Ambtihl)}$$

oder

III)
$$W = \frac{f_1 \times 100}{f_2} - 100$$
 (Vogel).

Ist z. B. g d. h. 1 l Stallprobenmilch = 1031,8 g, oder $s_1 = 1,0318$, ferner $s_2 = 1,0285$, $f_1 = 3,47$, $f_2 = 3,09$, so berechnet sich:

Nach I)
$$G = \frac{1031,8 \cdot 1,0285 (1,0318 - 1)}{1,0318 (1,0285 - 1)} = 1147,6$$

d. h. 1 l Stallprobenmilch wiegt 1031,8 g, nach dem Wasserzusatz wiegt die Milch 1147,6 g, also ist auf 1 l Stallprobenmilch 1147,6 — 1031,8 — 115,8 g oder auf 100 ccm Milch 11,58 ccm Wasser zugesetzt worden.

Nach II) W =
$$\frac{31,8 - 28,5}{28,5} \times 100 = 11,57^{\circ}/_{0}$$
.
Nach III) W = $\frac{3,47 \times 100}{3,09} - 100 = 12,30^{\circ}/_{0}$.

Man kann daher in diesem Falle sagen: die Milch ist mit ca. 11—12% Wasser versetzt worden; liegt eine Stallprobe nicht vor, so setzt man, wie schon bemerkt, die Mittelwerte für specifisches Gewicht und Fett der Milch in die Gleichungen.

J. Herz¹) legt für die Berechnung des Wasserzusatzes die fettfreie Trockensubstanz zu Grunde und schlägt folgende Formel vor:

1V)
$$W = \frac{100 (r_1 - r_2)}{r_1}$$
 und V) $v = \frac{100 (r_1 - r_2)}{r_2}$,

worin W = das in 100 Teilen gewässerter Mileh enthaltene und zugesetzte Wasser,

v = das zu 100 Teilen reiner Milch zugesetzte Wasser,

r₁ = fettfreie Trockenmasse der reinen Milch (Stallprobe),

r₂ = fettfreie Trockensubstanz der fraglichen Milch.

¹⁾ Chem. Zeitung 1893, Bd. 17, S. 836.

Auf die Formel von T. Günther, 1) welcher von dem Trockensubstanz- und dem Fettgehalt der Milch ausgeht, sei nur verwiesen.

2. Wenn teilweise entrahmt und Wasser zugesetzt ist.

Schwieriger wird die Rechnung, wenn die Milch teilweise entrahmt und gleichzeitig mit Wasser versetzt ist.

Ist dieselbe blos entrahmt, so erfährt man die Grösse der Entrahmung einfach dadurch, dass man von dem Fettgehalt der Stallprobenmilch den der untersuchten Milch abzieht.

Bei gleichzeitiger Entrahmung und Wässerung kann man sich folgender 2 Formeln von Recknagel bedienen:

I)
$$W = 2.8 (s_1 - s_2) + 3 (f_1 - f_2)$$
.
II) $\varphi = \frac{100 (f_1 - f_2) - f_1 W}{100 - W - f_2}$,

worin:

W = Wasserzusatz,

s₁ = Laktodensimetergrade der Stallprobe (oder der mittleren Milch 31,5) d. h. also specifisches Gewicht der Milch minus specifisches Gewicht des Wassers,

s₂ = Laktodensimetergrade der fraglichen Milch,

f₁ = Fettgehalt der Stallprobe oder mittlerer Fettgehalt (3,5%),

fg = Fettgehalt der fraglichen Milch,

 φ = Grösse der Entrahmung, ausgsdrückt in g Fett, welches 1 l Milch von seiner ursprünglichen Beschaffenheit verloren hat.

		Ist	so wird:			
Fall	s,	88	f,	. f g	W Proz. zuges. Wasser	φ = Proz. entzo- genes Fett
I	31,8	28,5	3,47	3,09	10,4	0,02
II	34, 0	32,5	4,04	2,86	7,4	1,00
Ш	31,2	24,6	4,19	3,27	20,9	0,05
IV	29,6	31,8	4,20	2,10	0,14	2,18

Bei Milch I und III liegt daher ein Wasserzusatz, bei Milch IV eine Entrahmung, bei Milch II eine kombinierte Fälschung: Wasserzusatz und Entrahmung vor.

Die von J. Herz für den Zweck aufgestellten Formeln lauten:

III)
$$\varphi = f_1 - f_2 + \frac{f_3 (f_1 - f_2)}{100}$$

$$\frac{(100 - [mf_1 - 100 f_2])}{m} \times \frac{(f_1 - [mf_1 - 100 f_2])}{m}$$
IV) $\varphi = f_1 - \frac{m}{m}$

worin bedeutet:

 φ = das von 100 Teilen reiner Milch durch Entrahmung hinweggenommene Fett (Formel III für einfache Entrahmung, Formel IV für Entrahmung und Wässerung),

f, - Fettgehalt der Stallprobe,

f2 - Fettgehalt der verdächtigen Milch,

m = 100 — W = die in 100 Teilen gewässerter Milch enthaltene Menge ursprünglicher, ungewässerter Milch (vergl. Formel IV und V unter 1).

20. Die Marktkontrolle.

Soll eine wirksame Kontrolle des Verkehrs mit Milch ausgeübt werden, so ist eine überaus grosse Anzahl von Proben zu kontrollieren. Da die chemische Analyse hierfür zu weitläufig und zu kostspielig ist, so ist eine häufige Vorprüfung einer grossen Zahl von Milchproben durch geeignete Organe der Marktpolizei unbedingt erforderlich. Diese

¹⁾ Milchztg. 1891, S. 759.

senden alsdann nur Proben verdächtiger Milch möglichst schnell der Kontrollstelle ein. Es empfiehlt sich, hierbei so gut wie möglich bereits festzustellen, von welcher Melkzeit und wieviel Kühen die fragliche Milch entstammt etc.

Die geeignetsten Apparate für die Kontrolle der Milch seitens der Organe der Marktpolizei sind hinreichend feine Laktodensimeter (Vergl. S. 344) und im allgemeinen dürften Milchproben, deren specifisches Gewicht unter 1,029 oder über 1,033 (29—33 Laktodensimetergrade) liegt als verdächtig der Kontrollstelle einzusenden sein.

Da aber durch diese Art der Kontrolle geschickte Fälschungen (Wässerung und Entrahmung gleichzeitig) nicht erkannt und daher der Wert der Kontrolle überhaupt zweifelhaft wird, so dürfte trotz ihrer geringen Brauchbarkeit die Verwendung optischer Milchprüfungsapparate, von denen Feser's Laktoskop das geeignetste ist, zur Zeit nicht vollständig zu umgehen sein.

Im Übrigen ist bei der Beurteilung der Milch noch folgendes zu berücksichtigen:
Untadelhafte, als frische Milch angebotene Handelsmilch darf noch nicht so sauer
sein, dass sie beim Aufkochen gerinnt, darf bei längerem, ruhigem Stehen weder Schmutz
noch Gerinnsel absetzen, darf pathogene Bakterien nicht enthalten, darf keinen aussergewöhnlichen Geruch oder Geschmack, auch kein aussergewöhnliches Aussehen haben und
darf vor dem Verkaufe weder aufgekocht noch pasteurisiert worden sein. Letztere Anforderung fällt für die Zeiten weg, in denen Viehseuchen (Maul- und Klauenseuche) herrscheu,
und in denen das anhaltende Kochen der Milch vor dem Verkaufe gesetzlich geboten ist.

21. Allgemeine Massregeln für den Milchhandel.

Für die Kontrolle der Handelsmilch sind sowohl im Interesse des reellen Milchlieferanten, wie des Konsumenten die strengsten Massregeln angebracht. Schwierig aber ist hierbei die Frage, welche zulässigen Grenzzahlen für den Gehalt einer reinen Milch aufgestellt werden sollen? Denn der Gehalt natürlicher und reiner Milch besonders an Fett ist ausserordentlich verschieden je nach der örtlichen Viehrasse, den einzelnen Individuen, der Fütterung, Pflege etc. und kann unter Umständen durch besondere Verhältnisse, wie plötzlichen Futter und Witterungswechsel, Krankheiten der Tiere etc. ausserordentlich beeinflusst werden.

Das Königl. Preuss. Ministerium hat daher in einer Verfügung vom Jahre 1884 von der Festsetzung allgemein gültiger Minimalwerte (Minimalgehalt an Fett etc.) ganz abgesehen und die näheren Bestimmungen den Bezirksregierungen bezw. den Ortspolizeibehörden überlassen.

Das Kaiserliche Gesundheitsamt 1) empfiehlt für die Marktkontrolle der Milch folgende allgemeine Gesichtspunkte:

- "1. Der Verkauf von Milch, welche soweit sauer geworden ist, dass sie beim Kochen gerinnt, ist nach Möglichkeit zu verhindern.
- 2. Der Verkauf von Biestmilch unter der Bezeichnung Milch ist unstatthaft, da ihre Zusammensetzung wesentlich von derjenigen der Milch abweicht, und da sie vermöge ihres reichlichen Salzgehaltes, vielleicht auch noch aus anderen Ursachen, erfahrungsgemäss geeignet ist, Verdauungsstörungen, wenigstens bei kleinen Kindern, herbeizuführen. Ebenso ist blaue, schleimige, bittere und rote Milch, überhaupt Milch mit irgend welchen ungewöhnlichen Eigenschaften, sowie Milch von Tieren, welche an schweren Allgemeinerkrankungen leiden, als nicht geeignet für die Ernährung des Menschen zu betrachten.
- 3. Der Zusatz von Konservierungsmitteln, wie kohlensaures Natrium, Salicylsäure, Borax, Borsäure, zur Milch ist ebenfalls zu verbieten, da diese Substanzen sich im menschlichen Körper nicht indifferent verhalten und da es unter Benutzung der konservierenden Wirkung niedriger Temperaturen leicht gelingt, die Milch ausreichend lange vor Zersetzung zu schützen.
- 4. Berücksichtigt man die Wichtigkeit des Fettes in seiner Bedeutung als Nährstoff, so leuchtet ein, dass es nicht gleichgültig ist, ob Milch mit ihrem natürlichen Fettgehalte

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. (tesundheitsamt 1886, Bd. I, S. 24 bezw. 40.

oder entrahmte Milch genossen wird. Es würde daher erwünscht sein, dass die Milch im Handel mit deutlicher Bezeichnung der Gefässe als volle Milch oder als abgerahmte feilgehalten werde. Von der Milch im Verkehre würde demnach zu fordern sein, dass sie, falls sie nicht die Eigenschaften der vollen Milch besitzt, ausdrücklich als abgerahmte Milch, Magermilch etc. angeboten wird.

Es empfiehlt sich demnach, eine Vorschrift folgenden Inhaltes zu erlassen:

Die in den Verkehr kommende, zum menschlichen Genusse bestimmte Handelsmilch muss, sofern sie nicht durch eine entsprechende Bezeichnung (Magermilch, abgerahmte Milch u. dergl.) als minderwertig kenntlich gemacht wird, bei 15° ein specifisches Gewicht von 1,029 bis 1,034 haben. ¹) Dieselbe darf nicht weniger als 2,4°/₀ Butterfett und 10,9°/₀ Trockenbestandteile enthalten. Sollte in vereinzelten Fällen das specifische Gewicht nicht innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen liegen, wohl aber der Gehalt an Fett und Trockensubstanz, so soll dies letztere Moment für die Beurteilung der Milch entscheidend sein. ³)

Eine Erhöhung der vorstehenden Anforderungen innerhalb der Einzelstaaten wird

hierdurch nicht ausgeschlossen.

Eine Bestrafung wegen Übertretung dieser Vorschrift tritt nicht ein, wenn der Verkäufer, event durch die Stallprobe, nachweist, dass die geringere Beschaffenheit der Milch in einer nach ihrer Gewinnung von der Kuh vorgenommenen Veränderung ihren Grund nicht hat."

Rahm, Magermilch, Buttermilch, Molken.

1. Der Rahm. Die Milch lässt sich durch Aufrahmung oder Centrifugieren in einen mehr oder weniger fettreichen Teil, den Rahm, und in einen anderen, fettarmen Teil, die Magermilch, trennen. Je nach Art der Entrahmung schwankt der prozentige Fettgehalt des Rahms zwischen weiten Grenzen. Weniger fettreicher Rahm wird gewöhnlich als "Kaffeerahm" und fettreicherer als "Schlagrahm" verkauft. Der Handelswert des Rahms richtet sich lediglich nach dessen Fettgehalt.

Ein Fettgehalt von 10% dürfte als das Minimum für Rahm anzusehen sein. Wie die Milch, so darf auch der Rahm beim Verkaufe noch nicht so stark gesäuert sein, dass er beim Aufkochen gerinnt.

Der Wert des Rahmes wird einzig durch dessen Fettgehalt bedingt und kann wie folgt berechnet werden:

Ist a der ortsübliche Marktpreis eines Liters Milch in Pfennigen und F der prozentige Fettgehalt des Rahms, so erhält man annähernd den Wert eines Liters Rahm (x) aus der Gleichung

$$x = \frac{a \cdot F}{3.4}$$
 Pfennige.

Kostet z. B. das Liter Milch 17 Pf. und wäre F = 10, so erhielte man x = 50 Pf.

¹) Das specifische Gewicht der halbabgerahmten Milch liegt wegen des veränderten Fettgehaltes durchschnittlich 0,002 ⁰ höher und schwankt zwischen 1,031—1,036; das der ganz abgerahmten oder centrifugierten Milch ist durchweg um 0,003—0,005 ⁰ höher, es schwankt zwischen 1,032—1,037 und beträgt im Mittel 1,0345.

³) Nach früheren Vorschlägen (1882) sollte halbe Milch, d. h. teilweise entrahmte Milch, ein specifisches Gewicht von mindestens 1,031 und höchstens 1,036, einen Fettgehalt von mindestens 1,5 % und einen Trockenrückstand von mindestens 9,5 % haben. Magermilch, d. h. völlig entrahmte Milch, sollte ein specifisches Gewicht von mindestens 1,032 bis höchstens 1,038, einen Fettgehalt von mindestens 0,5 % und einen Trockenrückstand von mindestens 9 % besitzen. Letztere Forderungen sind später (in der Veröffentlichung von 1886) nicht geltend gemacht.

2. Die Magermilch enthält nach dem üblichen Aufrahmungsverfahren gewöhnlich nicht über $0.5\,^{\circ}/_{0}$, nach dem Centrifugalverfahren durchweg $0.1-0.2\,^{\circ}/_{0}$ Fett.

Auch die Magermilch des Handels darf noch nicht so weit gesäuert sein, dass sie das Aufkochen nicht mehr verträgt, ohne zu gerinnen. Verfälscht wird sie zuweilen durch Zusatz von Wasser.

Für den Nachweis des Wasserzusatzes genügt in den meisten Fällen die Bestimmung des specifischen Gewichtes. Dasselbe beträgt bei 15° im Mittel 1,0345 und schwankt gewöhnlich zwischen 1,032 und 1,0365; die fettfreie Trockensubstanz der Magermilch stellt sich im Mittel auf $9,40^{\circ}/_{0}$ und schwankt für die meisten Fälle zwischen 8,50 und $10,50^{\circ}/_{0}$.

- 3. Die Buttermilch. Ungewässerte, bei regelrechtem Buttern gewonnene Buttermilch hat ein specifisches Gewicht von 1,082 und 1,035 bei 15 $^{\circ}$, und einen Fettgehalt von 0,8 und 0,8 $^{\circ}$ /₀.
- 4. Die Molken. Der Wert der Molken hängt wesentlich von deren Gewinnungsart ab; ein Wert von allgemeiner Gültigkeit lässt sich nicht angeben; er ist im wesentlichen durch den Milchzucker $(5,85\,^{\circ})_{(0)}$ bedingt; denn bei $93,31\,^{\circ})_{(0)}$ Wasser im Mittel enthalten sie nur wenig Stickstoffsubstanz $(0,27\,^{\circ})_{(0)}$, wenig Fett $(0,10\,^{\circ})_{(0)}$ und $0,47\,^{\circ})_{(0)}$ Mineralstoffe. Das specifische Gewicht schwankt gleich dem des Milchserums von 1,027-1,029.

Die chemischen Untersuchungsmethoden für Rahm, Magermilch, Buttermilch und Molken sind im allgemeinen dieselben, wie die für Milch, doch sind unter Umständen geringere (z. B. bei Fettbestimmung im Rahm) oder grössere (z. B. bei Magermilch) Substanzmengen zu verwenden, als sie bei den einzelnen Verfahren schon angegeben sind. Ferner ist zu bemerken, dass die Fleischmann'sche Formel auf diese flüssigen Milchprodukte nicht anwendbar ist.

Milchkonserven.

Hierher gehören:

- 1. pasteurisierte Milch und sterilisierte Milch,
- 2. mit oder ohne Zuckerzusatz eingedickte Milch, Magermilch, Rahm oder Molken, die entweder sterilisiert oder nicht sterilisiert sind,
 - 3. Milchtafeln und Milchpulver.

Über Verfälschungen dieser Produkte ist bis jetzt sehr wenig bekannt geworden. Sicher weiss man nur, dass man es versuchte, eingedickte Magermilch als eingedickte Milch zu verkaufen. Pasteurisierte und sterilisierte Milch darf nicht braungelb gefärbt sein und an der Oberfläche keine Butterklumpen oder Fettaugen zeigen. Milchtafeln und Milchpulver müssen frei von ranzigem Geruch und von Konservierungsmitteln (ausgenommen Zucker) sein.

Untersuchungsmethoden und Anhaltspunkte für die Beurteilung.

Bei der Beurteilung dieser Stoffe wird man sich auf eine chemische Untersuchung nicht beschränken dürfen, sondern wird auch häufig noch eine mikroskopische und bakteriologische Prüfung, sowie eine Prüfung auf Haltbarkeit vornehmen müssen.

Der Gang der Untersuchung ist im allgemeinen derselbe wie bei der Milch, doch ist im besonderen über die Untersuchungsmethoden und die Anhaltspunkte für die Beurteilung noch folgendes hervorzuheben:

1. Pasteurisierte und sterilisierte Milch.

Die chemische Zusammensetzung der pasteurisierten und sterilisierten Milch ist natürlich dieselbe, wie die der verwendeten frischen Milch und es gelten für dieselbe auch die gleichen Regeln für den Nachweis der Fälschung. Weiterhin aber ist durch eine bakteriologische Untersuchung festzustellen, wie weit dieselben keimfrei sind und namentlich ist auf das Vorhandensein von Konservierungsmitteln ein besonderes Augenmerk zu richten.

2. Eingedickte Milch, Milchtafeln und -Pulver.

Das Eindicken der Milch und die Herstellung von Milchpulver erfolgt meist durch mehr oder minder starkes Einkochen derselben in Vakuumapparaten.

Die Milchpulver enthalten meist nur noch $4-6~^0/_0$ Wasser; ihre sonstige Zusammensetzung entspricht der Zusammensetzung der Trockensubstanz der verwendeten Milch oder Magermilch.

Bei der Untersuchung von eingedickter Milch kommt es vor allem auf eine gleichmässige Durchmischung der Probe für die einzelnen Bestimmungen an, die im allgemeinen in derselben Weise erfolgen wie bei Milch, nur sind natürlich entsprechend geringere Substanzmengen in Arbeit zu nehmen.

Auch kann man in der Weise verfahren, dass man die Proben vor der Analyse in der Wassermenge löst, die zur Lösung für den Gebrauch vorgeschrieben ist und, wenn es an solchen Vorschriften fehlt, in so viel Wasser, dass die Lösung ein specifisches Gewicht von etwa 1,032 gewinnt.

Um annähernd zu ermitteln, wie weit die Eindickung bei eingedickter Milch ohne Zuckerzusatz getrieben worden war, dividiert man mit der Masszahl der gefundenen Trockensubstanz in die Zahl 1250. Der Quotient a besagt dann, dass die ursprüngliche Milch annähernd im Verhältnis von 100: a eingedickt wurde.

Bei kondensierter Milch nimmt man, um eine gleichmässige Mischung zu erzielen, aus der Büchse eine etwas grössere Menge heraus und treibt sie durch ein Drahtsieb.

1. Bestimmung des Wassers bezw. der Trockensubstanz. Zur Bestimmung der Trockensubstanz bezw. des Wassergehaltes werden 1,0—2,0 g der gesiebten Probe mit etwa 5 ccm Wasser vermengt, auf dem Wasserbade eingedampft und so lange bei 100—110° getrocknet, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist. Bei Anwendung einer grösseren Menge Substanz muss dieselbe mit Sand eingetrocknet werden und kann dann die Trockensubstanz zugleich zur Fettbestimmung benutzt werden.

Am sichersten trocknet man auch hier den Rückstand vollständig bei 100° im Vakuum aus.

- 2. Bestimmung des Fettes. Siehe oben unter Vollmilch S. 345 (d. h. Eintrocknen mit Seesand etc.). Auch kann das Fett zugleich mit den Proteinstoffen bestimmt werden.
- 3. Bestimmung der Proteinstoffe. Die Proteinstoffe können bei den pulverförmigen Milchprodukten entweder nach Kjeldahl (S. 133) als Gesamt-N-Substanzen oder bei kondensierter Milch ebenso zweckmässig nach Ritthausen (S. 358) bestimmt werden. Nach letzterer Methode werden 2 g der gesiebten Probe mit ca. 400 ccm Wasser verdünnt und genau wie natürliche Milch S. 358 weiter behandelt. Da mit den Proteinstoffen zugleich auch alles Fett ausgefällt wird, so kann der Niederschlag zugleich zur Fettbestimmung benutzt werden. Man nimmt alsdann das vorher getrocknete und gewogene Filter samt Niederschlag mittelst eines Platinspatels aus dem Trichter, wickelt dasselbe in eine Papierrolle und bringt es in den Soxhletschen Extraktionsapparat, indem man den Trichter sowie den Platinspatel mit Äther

abspült. Der entfettete Niederschlag wird sodann über Schweselsäure so lange getrocknet, bis er hellblau und erdig aussehend geworden ist, worauf man ihn bis zur Gewichtskonstanz im Lustbade weiter trocknet und wägt; darauf wird die Masse zuerst vorsichtig, dann stärker geglüht, die Asche gewogen und in Abzug gebracht.

- 4. Bestimmung des Zuckers. Den Zuckergehalt der eingedickten Milch wie der Milchpulver bestimmt man, nachdem man sich durch die mikroskopische Untersuchung von der Reinheit derselben überzeugt hat, meistens aus der Differenz der Summe der übrigen festen Bestandteile und der Trockensubstanz. In der mit Zuckerzusatz eingedickten Milch lässt sich die Menge des zugesetzten Zuckers annähernd berechnen, wenn man annimmt, dass der ursprüngliche Gehalt der Milch an Milchzucker $60\,^{\circ}/_{0}$ des Gehaltes derselben an (Fett + Stickstoffsubstanz + Asche) betrug. Sollen Milchzucker und Rohrzucker quantitativ nebeneinander bestimmt werden, so verfährt man entweder
- a) massanalytisch nach A. W. Stokes und R. Bodmer, 1) indem man die stark verdünnte Milch vor und nach der Inversion mit 2% jeer Citronensäure, durch welche nur der Rohrzucker invertiert wird, mit ammoniakalischer Fehlingscher Kupferlösung erhitzt. Die Differenz ergiebt die vorhandene Rohrzuckermenge;
- b) oder polarimetrisch nach Ed. v. Raumer und Ed. Späth, 2) indem man den Drehungswinkel der gewichtsanalytisch bestimmten Milchzuckermenge von dem beobachteten Drehungswinkel abzieht und den übrigbleibenden Winkel auf Rohrzucker berechnet.
- 5. Bestimmung der Asche. 2—5 g der gut durchgemischten Probe werden in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingetrocknet und wie bei Milch S. 360 verascht.
- 6. Bei der Untersuchung von eingedickter Milch ist ausserdem noch Rücksicht zu nehmen auf einen etwaigen Gehalt an Konservierungsmitteln, welche wie bei Milch nachgewiesen werden und ferner bei eingedickter Milch sowohl als auch bei Milchpulvern auf vorhandene Schwermetalle, welche von den Aufbewahrungsgefässen oder dergl. in dieselbe gelangt sein können.
- 7. Anhaltspunkte zur Beurteilung. Verfälschungen kommen bei eingedickter Milch nur insofern vor, als sie aus teilweise oder ganz entrahmter Milch hergestellt und unter Verschweigung dieses Umstandes als einfache kondensierte Milch oder gar kondensierte Vollmilch in den Handel gebracht werden.

Diese Ungehörigkeit lässt sich aber leicht durch eine Bestimmung des Fettes und der Nh-Substanz feststellen. Da in der natürlichen Kuhmilch im allgemeinen auf 100 Teile Stickstoffsubstanz 100—110 Teile Fett kommen, so muss dieses Verhältnis auch in der kondensierten Milch vorhanden sein, wenn sie unter der einfachen Bezeichnung "kondensierte Milch" oder gar "kondensierte natürliche Kuhmilch" in den Handel gebracht wird. Ist dagegen weniger Fett als Stickstoffsubstanz vorhanden, so ist der Verdacht, dass abgerahmte Milch verwendet worden ist, um so grösser, je erheblicher diese Differenz ist.

Käse.

Unter "Käse" versteht man die in eine bestimmte Form gebrachte Masse der Stickstoffsubstanz, entweder des Kaseins (Parakasein oder eigentliches Kasein) oder des Albumins der Milch nach Abscheidung derselben aus letzterer.

¹⁾ Chem. News 1885, Bd. 51, S. 193-194. Ref. in Chem. Centbl. 1885, S. 522.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 46 und 70.

Wenn die Abscheidung der Stickstoffsubstanz durch Zusatz von Lab oder durch eine absichtlich herbeigeführte Säuerung der Milch geschieht, so besteht die abgeschiedene Stickstoffsubstanz aus Kasein und man unterscheidet zwischen Labund Sauermilch-Käse, welche wiederum in Hart- und Weichkäse unterschieden werden. Erfolgt die Abscheidung durch Kochen der von dem Kasein befreiten Milch nach vorherigem Zusatz von saurer Molke, so besteht die Käsemasse aus dem Albumin der Milch. Diese Käse heissen Zigerkäse, wozu auch die käseähnlichen Erzeugnisse (Eindicken der gesamten Molken), der Mysost in Schweden und Norwegen und der in Österreich sowie der Schweiz bereitete Schottensick gehören.

Ausser Kuhmilch dient auch Schafmilch zur Bereitung von Käse, so bei dem bekannten Roquefort-Käse; der Arenauten-Käse besteht aus Ziegen- und Schafmilch; ebenso wird Ziegenmilch für sich allein, Renntiermilch in Schweden und Lappland, Büffelmilch in Italien zur Bereitung von Ziegen-, Renntier-, bezw. Büffelkäse verwendet.

Für gewöhnlich werden die Käsesorten je nach dem Fettgehalt in: überfette, vollfette und fette, halbfette und magere eingeteilt; man kann mit J. Herz¹) annehmen, dass auf je 1 Teil Fett entfällt:

bei überfetten	vollfetten	fetten	halbfetten	mageren
oder Rahmkäsen	Käsen	Käsen	Käsen	Käsen
weniger als				

0,67 Tl., 0,67—1,25 Tl., 1,25—2,0 Tl., 2,0—3,0 Tl., mehr als 3 Teile fettfreie Trockenmasse.

Die fettfreie Trockensubstanz besteht vorwiegend aus Nh-Substanz neben geringen Mengen Mineralstoffen und einigen organischen Säuren.

Die durch die Käsereife gebildeten Bestandteile sind im wesentlichen:

Kasein, Kaseo-Glutin, Albumosen, Peptone, Amidosäuren (Leucin, Tyrosin, Phenylamidopropionsäure), Ammoniak, Milchsäure, flüchtige Fettsäuren (Buttersäure u. a.).

Käsefehler.

Beim Reifen und Lagern des Käses treten eine Reihe von sog. Käsefehlern oder Krankheiten auf, nämlich: §)

- 1. Das Blähen des Käses ist einer der häufigst vorkommenden Käsefehler; es macht sich im Inneren des Käses an der Bohrung, im Äusseren an der Form des Käses und auch meist am Geschmack desselben bemerkbar. Es ist die Folge des Vorhandenseins einer zu grossen Zahl gasproduzierender Mikroorganismen, wobei in den meisten Fällen der Milchzucker das Material liefert. 8)
- 2. Die sogenannten Gläsler sind Käse ohne Lochung. Sie sind im Geschmack etc. meist normal und haben nur den einen im Handel ins Gewicht fallenden Fehler, dass sie eben ohne Lochung sind.
- 3. Das Blauwerden der Käse. Es tritt am häufigsten auf bei mageren Backsteinkäsen und ist ebenfalls Folge einer in der Milch enthaltenen Bakterie oder zuweilen auch Folge der Gegenwart von Eisenrost im Käse. Im ersteren Falle greift der Fehler im Käse allmählich immer weiter um sich und wird auch von einem Käse auf den anderen

¹⁾ Deutsche landw. Presse 1896, S. 869.

²) Nach den Vereinbarungen der vom Kaiserl, (†esundheitsamt einberufenen Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker.

⁸⁾ Eine Zusammenstellung der eine starke (färung in der Milch und demnach eine Blähung im Käse leicht verursachenden Bakterien und Pilze findet sich in: L. Adametz: "Über die Ursachen und Erreger der abnormalen Reifungsvorgänge beim Käse", S. 54—55.

übertragen. Das Auftreten kleiner ultramarinblauer Punkte im Edamer Käse, welches in neuerer Zeit in Holland häufig aufgetreten ist und von Hugo de Vries näher beschrieben wurde, ist Folge einer Bakterie, welche Beyerinck in solchen Käsen gefunden und als Bacillus cyaneofuseus bezeichnet hat. 1)

4. Das Rotwerden der Käse (Bankrotwerden bei den Backsteinkäsen) und ähnliche Färbungen sind nicht minder Erscheinungen, welche durch das Wachstum bestimmter Pilze (Bakterien- oder Schimmelpilze) hervorgerufen werden.

So werden rote Flecke auf Weichkäsen und auch wiewohl seltener, auf Hartkäsen erzeugt durch zwei von Adametz aufgefundene "Rote Käsemicrococcen", ebenso rote Färbung der Rinde, der äusseren Schichten und selbst des Innern durch eine von Schaffer aufgefundene und von Demme näher beschriebene Torula-Art, Saccharomyces ruber, erzeugt. Milch, welche mit dieser Torula infiziert ist, erregt bei Kindern Erbrechen und Darmkatarrh. Adametz fand ferner auf einem Emmenthaler Käse mit rotbrauner Rinde einen Schimmelpilz, der diese Farbe erzeugt, und auf Weichkäsen mit runden orangegelben bis ziegelroten Flecken eine Oidium-Art (Oidium aurantiacum). Der letztgenannte Pilz wirkt aber auch bei der normalen Reifung der Weichkäse, speciell des Briekäses, mit.

5. Das Schwarzwerden der Käse wird ebenfalls durch Wachstum bestimmter Pilze verursacht.

Als Ursache dieses Fehlers wurde von Hüppe eine Schimmelhefe (braune oder schwarze Schimmelhefe), von Adametz ein Hyphenpilz, Cladosporium herbarum Link, gefunden. Adametz hält ferner zwei von Wichmann im Quellwasser gefundene braunschwarze Schimmelpilze, sowie einen von ihm ebenfalls aus Quellwasser isolierten schwarzen Rippenschimmel, sowie die von Marpmann aus Milch gezüchtete schwarze Hefe, Saccharomyces niger, eine Torula-Art, und ferner noch das Dematium pullulans für gelegentliche Ursachen der Schwarzfärbung der Käse.

Nach C. Besano²) kann auch durch Bildung von Schwefeleisen im Käse infolge Verwendung von eisenhaltigem Wasser, von eisenhaltigen Gefässen und infolge von Zersetzung des Kaseins ein Schwarzwerden des Käses bedingt werden.

- 6. Bei überreifen Hart- und Weichkäsen, speciell bei wasserreichen, überreifen, mageren Backsteinkäsen, zeigt sich häufig eine starke Missfärbung der Käsemasse mit Abtönung ins Gelbliche oder Grauliche. Es darf wohl angenommen werden, dass auch hier nur das Überhandnehmen einer bestimmten Pilz- oder Bakterienart die Schuld trägt.
- 7. Das Bitterwerden der Käse ist eine Erscheinung, welche bei normalem Reifungsprozess zu gewisser Zeit regelmässig eintritt, aber auch bei reifem Käse sich zeigt und als ein Fehler angesehen wird. Dass es sich hierbei um ein durch die Thätigkeit gewisser peptonisierender Bakterien gebildetes peptonartiges Produkt handelt, ist wohl zweifellos. Aus bitterem Käse direkt gezüchtet ist bis jetzt nur ein Pilz, dem diese Eigenschaft bestimmt zugeschrieben werden muss, das ist der von E. von Freudenreich rein gezüchtete Micrococcus casei amari.
- 8. Weitere Reifungsfehler sind das Weissschmierigsein der Käse, wenn der Käsekeller zu kalt und feucht ist; das Schimmligwerden, wenn infolge trockener Luft im Keller die Rinde der Käse spaltet und Schimmelpilze Gelegenheit haben, sich in den Spalten festzusetzen etc.

Das sogenannte Laufendwerden der Weichkäse besteht in einer Verfittssigung der reifen und tiberreifen Teile durch Einwirkung der Wärme.

Verfälschungen und Verunreinigungen des Käses.

Die hauptsächlichsten Verfälschungen des Käses bestehen darin, dass man das der Kuhmilch entzogene Fett bei Verkäsung der Magermilch durch Pflanzenfett oder Margarine ersetzt und diesen Kunst- oder Margarinekäse dem Naturkäse, ferner Mager- oder Halbfettkäse dem Fettkäse unterschiebt.

¹⁾ Botan. Ztg. 1891, 49 ff, No. 43 u. 7.

²) Chem. Ztg. 1897, S. 265.

Käse. 379

Zu einigen Käsesorten setzt man absichtlich stärkemehlhaltige Zusätze (z. B. bei Kartoffelkäse), in anderen Fällen mag diese Beimengung unter Verschweigung dieses Umstandes, ebenso wie die von mineralischen Zusätzen (Gips, Kreide etc.) zur Verfälschung verwendet werden.

Der Käse pflegt ebenso wie Butter künstlich gefärbt zu werden, jedoch werden durchweg nur unschädliche Farben verwendet.

Als zufällige Beimengungen sind anzusehen: Geringe Mengen von Blei, Kupfer und Eisen, herrührend aus den Herstellungsgefässen oder der Verpackung.

Die chemische Untersuchung des Käses.

Für die chemische Untersuchung des Käses ist zunächst von Belang:

Die Probenahme.

Es ist darauf zu achten, dass der zur Untersuchung gelangende Teil nicht blos der Rinde oder nur der inneren Partie des Käses entstammt, sondern dass er bei runden Käsen möglichst einem radialen Ausschnitt entspricht. Ganz speciell muss diese Vorsicht getibt werden, wenn es sich um die Untersuchung des Käses auf seine Reifungsprodukte handelt.

Die Versendung der Probe muss entweder in gut gereinigten, schimmelfreien und verschliessbaren Gläsern oder wenigstens in Pergamentpapier geschehen.

Bei kleineren Käsen nimmt man am besten den ganzen Käse in Arbeit.

Harte Käse zerkleinert man auf einer Reibe (wie sie im Haushalte zum Reiben von Kartoffeln, Brot etc. benutzt wird); weiche Käse dagegen werden am besten mittelst des Pistills in einer Reibschale zu einer gleichmässigen Masse verarbeitet.

Gesichtspunkte für die chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung richtet sich je nach der Fragestellung und kann sich erstrecken:

- a) Auf Feststellung der Art des Käses, ob aus Vollmilch, halbfetter oder magerer Milch hergestellt, durch eine Fettbestimmung oder besser durch eine Fett-, Stickstoff- und eine Trockensubstanz- (Wasser-) Bestimmung und Feststellung des Fettgehaltes der Trockensubstanz und des Verhältnisses von Fett zu Stickstoffsubstanz.
 - b) Auf Prüfung des Fettes auf Reinheit.
- c) Auf Ermittelung eines etwaigen Gehaltes an Stärkemehl, Gips, Kreide und an Metallen (Kupfer, Blei, Zink).
- d) Auf den Nachweis des Reifegrades durch Bestimmung der löslichen Eiweissstoffe, bezw. des löslichen Stickstoffes überhaupt.

1. Bestimmung des Wassers.

Etwa 5—10 g der möglichst zerkleinerten Masse oder der aus dem ganzen Käse — wie bei Rüben — keilförmig ausgestochenen Stückchen des Käses werden in Trockenkölbchen bei $100-105^{\,0}$ oder im Vakuum bei $100^{\,0}$ bis zur Gewichts-Konstanz getrocknet.

Oder man verbindet die Wasser-Bestimmung mit der Fett-Bestimmung und verfährt nach W. Fleischmann wie folgt:

2,5—5 g zerkleinerter Käse werden in einem Erlenmeyer-Kölbehen auf 40° erwärmt, letzteres unter die Luftpumpe gebracht, um einen Anteil des Wassers zu entfernen und das Erwärmen und Evakuieren so lange wiederholt, bis keine merkliche Gewichtsabnahme mehr eintritt. Darauf digeriert man mehrere Male mit kaltem Äther, die ätherische Lösung jedesmal durch ein gewogenes, mit Äther von Fett befreites Filter giessend, zerdrückt die Masse in einem Schälchen und wäscht sie wiederum mit Äther aus, trägt sie auf das Filter und zieht noch mehrere Male

mit Äther aus, dabei auch das Filter auswaschend. Zuletzt bringt man das Filter samt Käse in einen Extraktionsapparat und zieht noch längere Zeit aus, wobei es sich empfiehlt, die Masse einige Male aus dem Extraktionsapparat herauszunehmen und wieder zu zerkleinern.

Der Rückstand wird sodann bei $100-105^{\,0}$ getrocknet, bis konstantes Gewicht eintritt.

Die ätherischen Lösungen werden gesammelt und der Äther in einem gewogenen Kölbchen zur Verdunstung gebracht, das zurückbleibende Fett wird hei $100-105^{\circ}$ getrocknet.

Die Differenz des Gewichtes der ursprünglichen Käsemasse und der entfetteten Trockensubstanz ergiebt die Menge des Wassers + Menge des Fettes; die Menge des Fettes hiervon abgezogen die Menge des Wassers.

Die Zahlen für Wasser sowohl wie für Fett geben nicht allein diese an, sondern schliessen einige andere Körper mit ein. So verflüchtigen sich bei der Erwärmung des Käses eine Reihe flüchtiger Stoffe mit (freies Ammoniak und andere in geringer Menge vorhandene Zersetzungsprodukte), und durch den Äther werden ausser Fett ebenfalls einige andere in Äther lösliche Stoffe, wie Milchsäure etc., gelöst. In den meisten Fällen ist die Menge derselben wohl nicht besonders ins Gewicht fallend; bei sauren Käsen, speciell bei Sauermilchkäsen, befeuchtet man nach dem Vorschlage Fleischmanns für die Fettbestimmung die Käseprobe mit Sodalösung, bis sie neutral oder ganz schwach alkalisch ist, trocknet dann den Käse und nimmt damit die oben beschriebene Verarbeitung vor.

2. Bestimmung des Fettes.

Zur Bestimmung des Fettes muss der Käse vorher zum Teil vom Wasser befreit werden. Man verfährt daher entweder

- a) nach Fleischmann (siehe vorstehend) oder
- b) man bringt 10 g Käsemasse in einen Mörser, auf dessen Boden sich eine entsprechende Menge geglühter Sand befindet, stellt den Mörser einige Stunden in den Trockenschrank, zerreibt darauf die Masse mit Sand, füllt in die übliche Papierhülse, spült die Schale mit Äther aus und behandelt weiter im Fettextraktionsapparat. Nach 2—3 stündigem Ausziehen wird der Inhalt der Papierhülse nochmals fein zerrieben und abermals etwa 2 Stunden ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand wie üblich getrocknet.
- c) Soll eine Fettbestimmung allein und zur raschen Orientierung vorgenommen werden, so kann man sich des Gerber'schen Acidbutyrometers bedienen. Da dem Apparat Gebrauchsanweisungen beigegeben werden, so kann hier von einer Beschreibung der Methode abgesehen werden.

3. Bestimmung des Gesamtstickstoffs.

Dieselbe geschieht nach Kjeldahl in 1—2 g Käsemasse für grobpulverige Käse (vergl. S. 153 unter I, No. 1).

4. Bestimmung der löslichen Stickstoffverbindungen.

Um die löslichen Bestandteile aus dem Käse zu gewinnen, benutzt man die fettfreie Trockensubstanz, von der man sich nach dem bei der Wasser- und Fettbestimmung angegebenen Verfahren etwa 10-12 g berstellt. Diese giebt man in einen 1/2 l-Kolben und behandelt sie 15 Stunden bei Zimmertemperatur mit Wasser (oder besser, man verreibt die abgewogene Masse mit Wasser zu einem dünnflüssigen

Käse. 381

Brei, den man dann in den Kolben giebt und 15 Stunden stehen lässt). Nach 15 stündiger Digestion füllt man den Kolben bis zur Marke an und bestimmt in 50 bis 100 ccm den gesamten löslichen Stickstoff, sowie den Stickstoff der löslichen Eiweisskörper, letzteren dadurch, dass man die mit Schwefelsäure im Überschuss angesäuerte Lösung mit Phosphorwolframsäure versetzt, den Niederschlag auf einem Filter sammelt, den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt und von der so gefundenen Stickstoffmenge den durch Destillation mit Magnesia gefundenen Ammoniakstickstoff in Abzug bringt. Unter Amidstickstoff ist der in Wasser lösliche Stickstoff (minus löslichem Eiweissstickstoff [fällbar durch Phosphorwolframsäure] + Ammoniakstickstoff zu verstehen. Über die Trennung der löslichen Stickstoffverbindungen vergl. S. 196.

5. Bestimmung des Milchsuckers.

Derselbe wird meistens aus der Differenz der Summe von (Wasser + Kasein + + Fett + Salze) von 100 angenommen. Wenn derselbe direkt bestimmt werden soll, so muss die Käsemasse erst entfettet werden; man zieht deshalb eine bestimmte Menge (etwa 5 g) besonders mit Äther aus oder verwendet einen aliquoten Teil (etwa die Hälfte) der bei der Fettbestimmung erhaltenen, entfetteten Masse, zieht diese mit Wasser aus, bringt auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in einem aliquoten Teil des wässerigen Auszuges den Milchzucker wie bei Milch (S. 360).

6. Bestimmung der Säure (Milchsäure).

10 g frische Käsemasse werden mehrmals mit Wasser ausgekocht, auf 200 ccm filtriert und in 100 ccm die Säure mit $^{1}/_{10}$ Normallauge (1 ccm derselben = 0,009 g Milchsäure) titriert.

7. Bestimmung der Mineralstoffe.

Dieselbe geschieht wie üblich durch vorsichtiges Veraschen nach S. 360. In der wässerigen Lösung der Asche oder einem aliquoten Teil derselben bestimmt man die vorhandene Kochsalzmenge durch Titration des Chlors mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung, indem man die Asche in Wasser löst, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen bringt und hiervon einen aliquoten Teil nimmt.

8. Untersuchung des Käsefettes auf Beinheit.

Soll das Fett des Käses auf seine Reinheit d. h. daraufhin untersucht werden, ob es reines Butterfett (Milchfett) ist. so muss man eine grössere Menge desselben aus dem Käse darstellen. Dieses kann auf verschiedene Weise geschehen. O. Henzold 1) bedient sich des folgenden Verfahrens:

Etwa 300 -500 g Käse werden in kleine Stücke zerschnitten, auch möglicherweise (namentlich bei Hartkäse) im Mörser etwas zerdrückt und sodann in eine grosse (4—5 l fassende) weithalsige Flasche gegeben, mit 700 bezw. 1200 ccm verdünnter Kalilauge (50 g KOH in 1 l) versetzt und das Ganze sodann geschüttelt. Der Käse löst sich auf und das Fett scheidet sich innerhalb 5—10 Minuten ab. Das erhaltene Fett wird darauf mehrere Male mit Wasser durchgeknetet und das Kaliumhydroxyd völlig ausgewaschen, was leicht und bald gelingt. Darauf wird das Fett ausgeschmolzen und zur Untersuchung verwendet, bei der die bei Butter augegebenen Methoden zur Erkennung von fremden Fetten angewendet werden.

E. v. Raumer²) emptiehit 40 g zerkleinerte Käsemasse in einer Reibschale unter allmählichem Zusatz von Wasser zu einem homogenen Brei zu zerreiben.

ļ

¹) Milchztg. 1895, S. 729.

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, S. 77.

dann in ein Becherglas umzuspülen, mit $^{1}/_{2}$ — $^{3}/_{4}$ l Wasser anzurühren und unter wiederholtem Umrühren einige Stunden stehen zu lassen.

Zu der milchigen Emulsion setzt man 25 ccm Kupfervitriollösung (von der getrennt aufbewahrten Fehling'schen Kupferlösung), giesst nach einigem Stehen — der Kupfereiweissniederschlag setzt sich meistens nach 10 Minuten ab — die überstehende Kupferlösung, die durch Kupferüberschuss noch blau gefärbt sein muss, durch ein grosses Faltenfilter, 1) dekantiert den Milchniederschlag im Becherglase einige Male, bringt ihn dann ganz aufs Filter und wäscht so lange mit Wasser nach, bis das Filtrat 1,5—2,0 l beträgt. Den gut abgetropften Niederschlag bringt man samt Filter in einen Glascylinder, durchschüttelt mehrmals mit 200 ccm Petroläther von 30—50 ° Siedepunkt), lässt absetzen, hebt von dem klaren Petroläther 100 ccm ab, verjagt letzteren, trocknet, wägt — für gleichzeitige quantitative Bestimmungen — und verwendet den Rückstand für die Untersuchung wie bei Butter.

H. Brehmer²) verwirft beide Methoden, weil sie die freien Fettsäuren grösstenteils entfernen; er schlägt vor, 100 g thunlichst zerkleinerte Käsemasse mit 200 ccm Wasser oder angesäuertem Wasser (5 Teile verdünnte Schwefelsäure auf 200 Teile Wasser) von 20—30 unter allmählichem Zusatz des Wassers im Mörser zu verreiben, die Emulsion einige Zeit stehen zu lassen oder besser zu centrifugen, das oben abgeschiedene Fett abzunehmen, mit wenig Wasser zu durchkneten und auszuwaschen, dann bei nicht zu hoher Temperatur auszuschmelzen, zu filtrieren und das so erhaltene Fett zur Untersuchung auf Reinheit zu verwenden. [Vergl. unter "Speisefette und Öle" (S. 389—397), ferner unter "Margarine" (S. 417—421).]

Letzteres Verfahren liefert das Fett des Käses ohne Zweifel im natürlichsten Zustande. Bei Fettkäsen lässt sich das Fett aus der zerkleinerten Masse auch bei etwa 80° ausschmelzen, jedoch darf die Erwärmung nicht bedeutend über 80° gesteigert werden, weil dann leicht Zersetzungen eintreten können.

9. Nachweis von sonstigen Beimengungen.

- a) Farbstoff. Beim Käse pflegen dieselben Farbstoffe wie bei Butter nur hier in alkalischer Lösung, während bei Butter in Öllösung angewendet zu werden; auch kann der Nachweis in derselben Weise erfolgen (vergl. weiter unten S. 411).
- b) Metalle wie Kupfer, Blei, Zink etc., die zufälligen Beimengungen von diesen Metallen, welche aus den Herstellungsgefässen oder durch die Verpackung in den Käse geraten können, lassen sich nach Entfernung des Fettes durch Einäschern unter Zusatz von Soda und Salpeter, Lösen der Asche in Salpetersäure oder Salzsäure, Fällen mit Schwefelwasserstoff etc. nachweisen.
- c) Mehl bezw. Kartoffelbrei. Zu ihrem Nachweis wird die zerriebene Käsemasse entfettet, dann mit Wasser ausgezogen und der Rückstand nach S. 221 quantitativ auf Stärke untersucht. Qualitativ prüft man denselben unter Zusatz von Jodlösung unter dem Mikroskop.
- d) Käsegift. C. Vaughan?) hat aus Käsen, deren Genuss die Erkrankung von 300 Personen zur Folge gehabt hatte, durch Ausziehen mit Alkohol und Verdampfen des letzteren bei niedriger Temperatur, nadelförmige Krystalle dargestellt.

¹⁾ Falls die erste Flüssigkeit nicht ganz klar filtriert, giesst man sie nochmals zurück.

²⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1897, S. 51.

⁸⁾ Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 10, S. 146 und Chem. Centr.-Bl. 1886, S. 70 und 405.

welche auf der Zungenspitze eine scharfe, brennende Empfindung, Trockenheit und Konstriktion im Schlunde, sowie Diarrhoe hervorriefen. Er stellte einen wässerigen Auszug aus dem Käse her, versetzte mit Natronlauge im Überschuss, durchschüttelte mit Äther, liess diesen in der Kälte verdunsten, löste den Rückstand in Wasser und durchschüttelte abermals mit Äther; beim Verdunsten dieses Ätherauszuges im Vakuum hinterblieben dieselben nadelförmigen Krystalle, welche die obigen Wirkungen hervorriefen.

Wurde der wässerige Auszug verdunstet, so wirkte der Rückstand nicht giftig; mithin scheint das Gift bei oder unter 100° flüchtig zu sein.

Diese Krystalle gaben keine Alkaloidreaktion. L. Dokkum 1) und Lepierre 2) wollen dagegen in giftigen Käsen ptomainähnliche Körper nachgewiesen haben, welche wie die Ptomaine Alkaloidreaktion zeigten.

10. Bakteriologisch-mikroskopische Untersuchung (Nachweis von Käsefehlern).

Die Käsekrankheiten (Käsefehler) lassen sich, sofern sie nicht durch äusserliche Färbung sich kundgeben, nur durch den Nachweis des Erregers mittelst bakteriologisch-mikroskopischer Untersuchung erkennen und feststellen; bezüglich letzterer muss auf die bakteriologischen und milchwirtschaftlichen Sonderwerke verwiesen werden.

11. Anhaltspunkte für die Beurteilung.

- 1. Für den Nachweis von fremden Fetten (Margarinekäse) gelten die für die Beurteilung des Margarinefettes massgebenden Verhältnisse (vergl. S. 417-421).
- 2. Für die Erkennung, ob Vollmilch oder Magermilch bezw. Gemische beider zur Herstellung des Käses gedient haben, ist das Verhältnis von Stickstoffsubstanz zum Fett massgebend; da im Vollmilchkäse (Fettkäse) der Fettgehalt etwas höher oder gleich hoch ist als der Gehalt an Stickstoffsubstanz, so ist Halbfett- oder Magerkäse als vorliegend anzusehen, wenn im fraglichen Käse der Gehalt an Fett geringer ist als der an Stickstoffsubstanz.
- 3. Als verfälscht sind Käse anzusehen, welche Zusätze von stärkemehlhaltigen Stoffen (Kartoffelbrei und dergl.) erhalten haben, ohne dass dies deutlich bezeichnet ist oder aus der Art des Käses hervorgeht. An anorganischen Zusätzen darf der Käse nur Kochsalz erhalten.
- 4. Die mit den Krankheiten (Fehlern) behafteten Käse, wie blauer (S. 377, No. 3), roter (S. 378, No. 4), missfarbener (No. 5) und bitterer (No. 7) Käse sind als minderwertig zu bezeichnen.
- 5. Zur Beurteilung des Grades der Reife ist zu beachten, dass die verschiedenen genussfähigen Käsesorten und die einzelnen Käse in verschiedenem genussfähigem Reifezustande zwischen $5-20\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$ löslichen Amidstickstoff in Prozenten des Gesamtstickstoffs zu enthalten pflegen, ohne dass diesen Zahlen der Wert allgemein gültiger Grenzzahlen beigelegt werden kann.

Untersuchung von Lab-Essenzen bezw. Lab-Pulver.

Die ursprünglich von Fr. Soxhlet ausgearbeitete, dann von W. Fleischmann³) veränderte Methode zur Untersuchung der Labpräparate auf ihren Wirkungs-

¹⁾ Chem. Centr.-Bl. 1894, Bd. II, S. 485.

³⁾ Nach Revue internationale des falsifications in Milchztg. 1894, S. 591.

³⁾ W. Fleischmann, Das Molkereiwesen 1875, S. 757.

wert hat neuerdings von A. Devarda¹) eine weitere Ergänzung und Verbesserung erfahren, die vorwiegend darin beruhen, dass letzterer für diese Untersuchung nicht nur stets eine normale Mischmilch, sondern auch die Anwendung eines Kontrolllabs verlangt, dessen Wirkungswert ein- für allemal unter Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmassregeln festgestellt wurde. Hierdurch soll die erforderliche Unabhängigkeit von der stets schwankenden Beschaffenheit der Milch erreicht werden.

A. Devarda verfährt wie folgt:

200 ccm frische normale Kuhmilch werden in einen ca. 300 ccm fassenden Glaskolben gebracht und zunächst auf 35° vorerwärmt, hierauf mit 2 ccm der Lablösung versetzt und sogleich unter gleichzeitigem sanftem Schütteln des Kolbens die Zeit notiert, wozu man sich einer genauen Sekundenuhr (am besten mit arretierbarem Sekundenzeiger) zu bedienen hat. Man senkt nun ein Thermometer in die Milch ein und stellt den Kolben in ein auf ca. 36° erwärmtes Wasserbad, worauf man fortwährend durch langsames sanftes Neigen des Kolbens die Art des Abrinnens der Milch an der Glaswand beobachtet und fortan fest im Auge behält. Die Milch wird nach einigen Minuten dickflüssig und an der Glaswand käsig und fadenziehend abrinnen. Da diese Erscheinung immer plötzlich eintritt, so ist dieselbe mit der Uhr in der Hand und möglichst scharf festzustellen. Während der ganzen Einwirkungszeit muss die Milch genau die Temperatur von 35° haben.

Betreffs der Stärke, in welcher die Lablösungen bei dem Versuche anzuwenden sind, mögen folgende Regeln gelten:

- a) Bei Labflüssigkeiten: Man verdünne 10 ccm Labflüssigkeit mit Wasser auf 200 ccm.
- b) Bei Labpulver werden genau abgewogene 1,25 g des Pulvers mit Wasser auf 200 ccm gelöst.

Die allgemeine Formel zur Berechnung des Wirkungswertes geht unter Benutzung solcher Lösungen von den vorgeschriebenen Konzentrationen über in:

für die Labflüssigkeit w =
$$\frac{80\,000}{t}$$
 und für Labpulver w = $\frac{640\,000}{t}$

- 1. Eigenschaften, Titerstellung und Anwendung des Kontrolllabs. Als Kontrolllab wählt man zweckmässig ein gutes Labpulverpräparat des Handels von mittlerer Stärke. Dasselbe soll homogen und vollkommen trocken sein, nur geringe Mengen von Mineralsalzen enthalten und sich in Wasser klar auflösen. In einem gut verschlossenen Glase im Dunkeln aufbewahrt, darf dasselbe auch nach einem bis zwei Jahren weder eine Änderung in der Zusammensetzung, noch in seiner Stärke zeigen. Sehr zu empfehlen ist es, sich immer ein Kontrolllab von annähernd gleicher Stärke zu wählen. Dev arda benutzte zu diesem Zwecke stets ein Labpulver von der Stärke 100,000 (Gerinnungszeit ca. 6 Minuten), welches aus einem viel stärkeren Labpräparate durch Verdünnen mit gepulvertem Zucker (Raffinade) hergestellt wurde. Die Lablösungen müssen unbedingt jedesmal frisch bereitet werden.
- 2. Für die Bestimmung des Wirkungswertes des Kontrolllabs (Titer) ist eine normale Milch unbedingt notwendig, und zwar eine "Mischmilch", die einem Stalle mit grösserem Viehstande entnommen wird, wobei noch zu berücksichtigen wäre, dass die Milch nur von gesunden Kühen, welche rationell gefüttert und in den verschiedenen Stadien der Laktation sich befinden, verwendet werden darf. Die Milch solcher Kühe, welche kurze Zeit vor oder nach dem Abkalben stehen, wäre dabei auszuschliessen. Von der mit

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1896, Bd. 47, S. 401.

aller Sorgfalt und Reinlichkeit gemolkenen und gesammelten Mischmilch wird nun ein Durchschnittsmuster von ca. 1 l entnommen und sofort auf 15 o abgekühlt. Erst nachdem dieselbe durch wiederholtes Umleeren von der Kohlensäure befreit und gleichmässig gemengt wurde, wird diese Milch zur Labprüfung verwendet.

Eine, wenn auch nur wenige Stunden gestandene Milch ist für die Prüfung des

Kontrolllabs zu verwerfen.

Als endgiltigen Wirkungswert eines Kontrolllabs nimmt man das Mittel von wenigstens 12 Bestimmungen an, welche mit Frühmilch zu verschiedener Zeit, jedoch unter den gleichen Bedingungen, ausgeführt wurden.

Ist der richtige Wirkungswert des Kontrolllabs einmal festgestellt (Titer des Kontrolllabs), so wird dasselbe jedesmal benutzt, wenn es sich um die Bestimmung des Wirkungswertes eines unbekannten Labpräparates handelt, und zwar ebensowohl bei Anwendung einer normalen als anormalen Milch.

3. Bestimmung des Wirkungswertes der Labpräparate des Handels unter Anwendung des Kontrolllabs. Sowohl von dem Versuchslab als auch von dem Kontrolllab werden jedesmal frische Lösungen, und zwar von den früher angegebenen Stärken bereitet und unter Anwendung einer und derselben Milch die entsprechenden Gerinnungszeiten bestimmt. Die zwei mit dem Versuchs- und dem Kontrolllab vorgenommenen Bestimmungen sind immer unter den ganz gleichen Bedingungen auszuführen, wie es bei der ursprünglichen Titerstellung des Kontrolllabs geschah.

Bezüglich der für solche Bestimmungen zu benutzenden Milch ist folgendes zu bemerken: Ist die verfügbare Milch eine notorisch reine und zugleich frisch gemolkene, und die Stärke der zwei Lablösungen nicht zu weit voneinander verschieden, dann sind die mit den zwei Lablösungen gefundenen Gerinnungszeiten wirklich proportional und vergleichbar. In allen anderen Fällen, welche in der Praxis auch am meisten vorkommen, nämlich, wenn über die Reinheit und Frische der Milch nicht die volle Sicherheit herrscht, ist die Versuchsmilch vorher bei 75-80° durch 1/2-8/4 Stunden zu sterilisieren, weil nur dann die mit den zwei Lablösungen erhaltenen Resultate vergleichbar sind.

Wenn mit einer beliebigen Milch, unter Berücksichtigung der obigen Bedingungen, sowohl der Wirkungswert des Versuchslabs als auch des Kontrolllabs festgestellt wurde, dann geschieht das Richtigstellen des ersteren nach folgender einfachen Proportion:

W, W_1 seien die für Normalmilch geltenden Wirkungswerte des Kontroll- bezw. Versuchslabs, und t, t_1 die mit einer anormalen Milch für das Kontroll- bezw. Versuchslab gefundenen Gerinnungszeiten, so ist:

für Labpulver
$$W_1 = W - \frac{t}{t_1}$$
und für Labflüssigkeiten $W_1 = W - \frac{t}{8 t_1}$

Hat man die Labstärke einer Labessenz (bezw. eines Labpulvers) ermittelt und will wissen, wie viel davon zur Dicklegung einer bestimmten Menge Milch (etwa 500 l) erforderlich ist, so verfährt man wie folgt:

Ist die Labstärke bei 35° in 40 Minuten zu 11268 gefunden, so ist $11268:1-500:x_1x-0.044$ l) d. h. man gebraucht zur Dicklegung von 500 l Milch von dieser Labessenz 44 ccm.

Will man in 20 Minuten dicklegen, so muss man die doppelte Menge Lab anwenden. Wird das Dicklegen bei anderen Temperaturen als bei 35° bewirkt, so muss die Labstärke hierfür besonders bestimmt werden.

Die Kosten des Dicklegens von etwa 1000 l Milch bei 350 in 40 Minuten bei einem Preise der Labflüssigkeit von 2 M. pro 1 l erfährt man, wenn die Labstärke wie oben 11268 ist, nach der Gleichung:

$$11268:1000 = 200: y (y = 17,7 Pf.),$$

d. h. die Dicklegung von 1000 1 Milch bei 35° in 40 Minuten kostet 17.7 Pf.).

Speisefette und Öle.

Für Speisezwecke finden sowohl Fette des Tierreiches wie des Pflanzenreiches Verwendung.

Die tierischen Fette bestehen vorwiegend aus den Triglyceriden der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure, neben denen sich nur im Butterfett noch erhebliche Mengen von Glyceriden niederer Fettsäuren finden; sie enthalten ausserdem geringe Mengen Cholesterin.

Die pflanzlichen Fette enthalten neben den Glyceriden der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure noch mehr oder weniger Glyceride der Leinölsäure, ferner einzelne: Laurinsäure, Myristinsäure, Arachinsäure etc. und einige gleichfalls wesentliche Mengen niederer Fettsäuren, ausserdem Phytosterine in grösseren oder geringeren Mengen.

Trotzdem die Fette und Öle eine im wesentlichen gleiche Konstitution besitzen, so zeigen sie doch in dem Mengenverhältnis der Bestandteile zueinander, in einigen chemischen und physikalischen Eigenschaften gewisse Unterschiede, die ermöglichen, die Art und den Ursprung bezw. die Beinheit eines Fettes festzustellen.

Dagegen lässt sich der Gehalt eines Fettes an einem fremden Fett, wenn es sich nicht um Mischungen aus bekannten Bestandteilen handelt, in der Regel nur selten und dann nur annähernd feststellen.

Die Methoden zur Unterscheidung sind bei allen Fetten mehr oder weniger gleich; die eine Methode hat nur für dieses, die andere für jenes Fett eine besondere Bedeutung.

Aus dem Grunde mögen die allgemeinen Untersuchungsmethoden der Untersuchung der einzelnen Fette voraufgehen.

Allgemeine Methoden der Untersuchung der Fette.

Für sämtliche im nachfolgenden beschriebenen Methoden verwendet man das gereinigte, wasserfreie, klare Fett. Feste Fette werden vorher bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen und ebenso wie die flüssigen Fette durch Filtrierpapier filtriert.

Die Methoden der Untersuchung zerfallen in physikalische und chemische.

A. Physikalische Untersuchungsmethoden.

1. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Das specifische Gewicht der Fette und Öle zeigt durchweg nur sehr geringe Unterschiede und kann nur in den seltensten Fällen zur Unterscheidung oder Feststellung der Reinheit eines Fettes dienen.

Bei flüssigen Fetten soll die Bestimmung des specifischen Gewichtes mittelst des Pyknometers bei 15° erfolgen (vergl. unter Milch S. 342).

Bei festen Fetten bestimmt man das specifische Gewicht zweckmässig bei 100° nach dem Verfahren von E. Königs oder Wolkenhaar.

E. Königs füllt zu dem Zweck ein Cylinderröhrchen (Reagenzröhrchen) mit dem klaren Fett, hängt letzteres bis fast zur Mündung in ein Wasserbad, erhitzt dieses zum Kochen und bestimmt das specifische Gewicht mit Hilfe eines eigens konstruierten Aräometers, 1) welches mit einer Skala von 0,845—0,870 versehen ist

Wolkenhaar²) hat für den Zweck die Westphal'sche Wage abändern lassen.

R. Wollny³) hat ein zwar genaues aber umständliches Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Fette bei 0 und 15° beschrieben, jedoch sei bei der geringen Bedeutung dieser Bestimmung für die Beurteilung der Fette auf die Quelle bezw. 1. Auflage dieses Buches S. 398 verwiesen.

Im allgemeinen liegt bei 15—18° das specifische Gewicht der festen Fette zwischen 0,900—0,950, das der fetten Öle zwischen 0,910—0,930, das der Mineralöle zwischen 0,85—0,92, das der Harzöle zwischen 0,96—1,00.

2. Bestimmung des Schmels- und Erstarrungspunktes.

Über die Bedeutung der Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes für den Nachweis von Verfälschungen gilt im allgemeinen dasselbe, als über die Bedeutung der Bestimmung des specifischen Gewichtes für diesen Zweck.

Bei flüssigen Fetten bestimmt man vielfach den Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren, die im allgemeinen auch bei festen Fetten charakteristischer sind, als die der Fette selbst.

Die Fettsäuren können nach dem weiter unten S. 396 beschriebenen Hehnerschen Verfahren dargestellt werden.

- a) Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wird das zu prüfende Fett zunächst geschmolzen und filtriert; von dem klar geschmolzenen Fett werden sodann 1 bis 2 ccm in eine an beiden Enden offene Kapillare von U-Form aufgesaugt, so dass die Fettschicht in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Die Kapillare wird nun 24 Stunden auf Eis liegen gelassen, um das Fett völlig zum Erstarren zu bringen. Erst dann ist die Kapillare mit einem geeigneten Thermometer zu verbinden, welches in ein ca. 3 cm im Durchmesser weites Reagenzglas, in welchem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (Glycerin) befindet, zu bringen ist. Das Erwärmen muss, um jedes Überhitzen zu vermeiden, sehr allmählich geschehen. Der Augenblick, in welchem das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden, ist als Schmelzpunkt festzuhalten. Die Kapillaren müssen sehr dünnwandig und dürfen nicht zu eng sein.
- b) Ein anderes Verfahren besteht darin, dass ein Stückchen Glasrohr von etwa 3 mm Weite so weit ausgezogen wird, dass an der Auszugsstelle dasselbe nur ein geringes Lumen behält. Etwa 5 cm unterhalb der verjüngten Stelle wird das Röhrchen abgeschnitten, in dasselbe 2 bis 3 Tropfen des Fettes gebracht, letzteres durch Neigen über der Verengungsstelle (wie bei a in Fig. 158, S. 388) gesammelt und sodann vollständig erstarren gelassen. Das solcherweise beschickte Röhrchen wird mittelst eines schmalen Kautschukringes an dem unteren Teile eines Thermometers so befestigt, dass die Fettpartie mit der Quecksilberkugel

¹⁾ Die Senkspindel etc. sind zu beziehen von C. Gerhardt in Bonn.

²⁾ Repertorium f. analyt. Chemie 1885, S. 236.

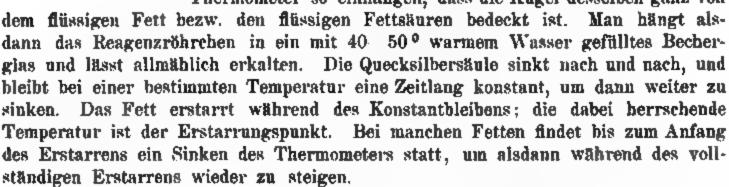
³⁾ Milchztg. 1888, S. 549.

in gleicher Höhe liegt. Beides wird in ein Stativ gespannt, in ein Becherglas mit

Wasser gesenkt, welches durch eine ganz kleine Flamme unter fortwährendem Rühren des Wassers allmählich erwärmt wird.

Beim Glasigwerden des Fettes wird die Temperatur des beginnenden Schmelzens als "Anfangspunkt desselben" abgelesen. Der herabfliessende, noch trübe Tropfen nimmt die in b abgebildete Lage und Gestalt an. Man erwärmt langsam weiter, bis der Tropfen vollständig durchsichtig erscheint und notiert die jetzt abgelesene Temperatur als den "Endpunkt des Schmelzens".

Zur Ermittelung des Erstarrungspunktes muss die Quecksilberkugel eines Thermometers ganz in das geschmolzene Fett eintauchen. Man kann für den Zweck eine 2-3 cm hohe Schicht des geschmolzenen, gut durchmischten Fettes bezw. der Fettsäuren in ein dünnes Reagensgläschen oder Kölbehen bringen und in dasselbe mittelst eines Korkes ein Thermometer so einhängen, dass die Kugel desselben ganz von



Man betrachtet in diesem Falle die höchste Temperatur, auf welche das Thermometer während des Erstarrens wieder steigt, als den Erstarrungspunkt.

> Für die zolltechnische Bestimmung des Erstarrungspunktes des Talges und der Kerzenstoffe dient der nebeustehende Apparat, dessen Einrichtung ohne weiteres verständlich ist.

> Man bringt 150 g der Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Fettes in einer unbedeckten Porzellanschale auf einem siedenden Wasserbade zum Schmelzen, lässt sie nach dem Eintritt der Schmelzung noch ½ Stunde auf dem siedenden Wasserbade stehen und füllt alsdann aus der aussen abgetrockneten Schale Fett in das Kölbehen des Apparates (Fig. 159) bis zur Marke. Das Kölbehen stellt man, nachdem der Schliff, wenn nötig, abgeputzt und das Thermometer eingesetzt ist, sofort in den Kasten, klappt den Deckel desselben zu und fängt, wenn das Thermometer auf 50° gesunken ist, an, den Stand desselben mit Zwischenräumen von 2 Minuten abzulesen und aufzuschreiben.

Bei hartem Talg fängt das Thermometer nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt einige Minuten stehen. steigt wieder, erreicht einen höchsten Stand und sinkt abermals. Dieser höchste Stand ist der Erstarrungspunkt.

Fig. 159.
Vorrichtung zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Talg.

Fig. 158.

Bei weichem Talg fängt das Thermometer nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt mehrere Minuten auf einem sich nicht ändernden Stand stehen und sinkt dann, ohne den vorigen dauernden Stand wieder zu erreichen. Der beobachtete höchste, sich auf einige Zeit nicht ändernde Stand giebt den Erstarrungspunkt an.

Das Verfahren nimmt etwa 2 Stunden in Anspruch.

Liegt der ermittelte Erstarrungspunkt nicht über 40°, so ist die Ware als Talg, bei höher liegender Temperatur aber als Stearin zu verzollen.

8. Bestimmung des Brechungsindex und der Polarisation.

Wenn die Hoffnungen, welche man auf die Ermittelung des Brechungsvermögens zur Unterscheidung der Fette gesetzt hatte, wegen der wechselnden Beschaffenheit der Naturerzeugnisse nicht ganz in Erfüllung gegangen sind, so haben doch die Refraktometer zur Bestimmung dieses Brechungsvermögens in einigen Fällen eine Bedeutung angenommen. Als Refraktometer für allgemeine Untersuchungen sind in Gebrauch das von Abbé, Pulfrich, Jean und Amagat, während das unter Mitwirkung von R. Wollny von C. Zeiss hergerichtete Butterrefraktometer vorwiegend zur Prüfung des Kuhbutterfettes auf Reinheit dient (vergl. S. 419).

Die Refraktometer beruhen alle auf demselben Grundsatz; wenn α = Einfallswinkel, β = Brechungswinkel bedeutet, so versteht man unter Brechungsverhältnis, Brechungsindex oder Brechungsexponent n den Quotienten aus dem Sinus des Einfallswinkels und dem Sinus des Brechungswinkels, also n = $\frac{\sin \cdot \alpha}{\sin \cdot \beta}$.

Wenn das Licht aus Luft in eine bestimmte Flüssigkeit übergeht, so ist dieses Verhältnis immer konstant, wie gross auch der Einfallswinkel (α) sein mag, es ändert sich nur mit der Natur der Flüssigkeit und bildet eine charakteristische Eigenschaft derselben.

Geht das Licht in ein stärker brechendes Medium über, so entspricht jedem Einfallswinkel auch ein Brechungswinkel; im umgekehrten Falle vermag bei einem bestimmten Einfallswinkel der Lichtstrahl nicht mehr in das dünnere Medium überzutreten, sondern wird in das stärker brechende Medium durch Reflexion zurückgeworfen, d. h. bei einem bestimmten Winkel vermag das Licht nicht mehr auszutreten, es tritt Totalreflexion ein.

Unter den Refraktometern ist das Butterrefraktometer von C. Zeiss in Jena, welches gestattet, durch Zuleiten von erwärmtem Wasser die Prismen auf bestimmter Temperatur zu halten, am meisten in Gebrauch.

Das Instrument ermöglicht, den Brechungsexponenten zwischen 1,42 und 1,49, zwischen welchen Grenzen die Brechungsindices der meisten Öle und Fette liegen, festzustellen, kann daher ausser zur Untersuchung von Butter auch zu der der meisten Fette und Öle, sowie zur Glycerinbestimmung in wässerigem Glycerin verwendet werden.

Neuerdings hat Wollny speciell für die Prüfung von Butter- und Schweinefett ein besonderes Thermometer für diesen Apparat konstruiert, welches gestattet, die für die vorhandenen Temperaturen in dem Temperaturintervall von 30—40° für reine Butter und reines Schweineschmalz geltenden oberen Grenzwerte direkt am Thermometer abzulesen (vergl. S. 419).

Das Beobachtungsverfahren ist daher das denkbar einfachste, indem man nur festzustellen hat, ob die im Fernrohr abgelesene Zahl grösser oder kleiner ist als die Zahl, welche das Thermometer anzeigt. Da den Apparaten Gebrauchsanweisungen beigegeben zu werden pflegen, so kann hier von einer Beschreibung derselben abgesehen werden.

Die Polarisation der Fette und Öle ist nur für einige wenige derselben von Belang, indem z. B. Ricinusöl und Harzöl polarisiertes Licht stark nach rechts lenken, alle anderen Öle bis auf Sesamöl (+ 1,0°) mehr oder weniger optisch inaktiv sind.

Man kann die Öle für die Polarisation entweder für sich oder nach Verdünnen mit gleichen Teilen Petroläther mit etwas gereinigter Thierkohle entfärben, wobei der Verdünnungsgrad zu berücksichtigen ist.

B. Chemische Untersuchungsmethoden.

1. Bestimmung der freien Fettsäuren und des Neutralfettes.

Zur Bestimmung der freien Fettsäuren werden 5-10 g Fett in Alkohol oder in Alkohol-Äther gelöst und nach S. 206 weiter behandelt.

Die Speiseöle pflegen 0,5—5,8 %, im Mittel etwa 2,75 %, freie Säure als Ölsäure berechnet, zu enthalten, da auch ursprüngliche Neutralfette beim Aufbewahren leicht säurehaltig werden.

Enthält ein Öl noch von der Reinigung her etwa freie Mineralsäuren, so lassen sich dieselben bestimmen, indem man das Öl mit Wasser ausschüttelt, die wässerige Schicht von dem Öl trennt und titriert.

Zur Bestimmung des Neutralfettes neutralisiert man, wie vorhin angegeben, in der alkoholischen Lösung von 1—2 g Fett durch Titration die freien Fettsäuren, verdünnt mit gleichem Volumen Wasser und schüttelt wiederholt mit Petroläther aus. Der nach dem Abdestillieren des Petroläthers verbleibende Rückstand wird als Neutralfett gewogen.

2. Bestimmung der Verseifungszahl. (Köttstorfer'sche Zahl.)1)

Diese Zahl drückt die Anzahl Milligramme Kalihydrat aus, welche zur Verseifung von 1 g Fett erforderlich sind.

Die Ausführung dieses Verfahrens erfordert eine titrierte ¹/₂-Normal-Salzsäure und eine Auflösung von Kalihydrat in höchst rektifiziertem Weingeist von ungefähr derselben Konzentration. Als Indikator dient Phenolphtalein. Die Urtiterstellung der ¹/₂-Normal-Salzsäure geschieht nach Hugo und Arthur Bornträger's Vorschlag mit selbstgereinigtem Kaliumbitartrat. Mit diesem wird der Titer einer wässerigen ¹/₂-Normal-Kalilauge gestellt und mit dieser die ¹/₂-Normal-Salzsäure verglichen. Zur Kontrolle dient ein Titervergleich der wässerigen ¹/₂-Normal-Kalilauge mit gewichtsanalytisch geprüfter ¹/₂-Normal-Schwefelsäure.

Man wägt 1—2 g des durch Umschmelzen und Filtrieren gereinigten Fettes in einem Kolben, am besten einem solchen aus Schott'schem Glase, ab (Dimensionen 14 cm hoch, Hals 8 cm lang und 3 cm lichtweit, Fassungsvermögen 150 ccm), setzt 25 ccm der titrierten Kalilösung hinzu, verschliesst mit einem durchbohrten Kork, in dessen Öffnung ein 75 cm langes und 13 mm lichtweites Kühlrohr von böhmischem Kaliglase eingesteckt wird. Man erhitzt nun 15 Minuten lang zum schwachen Sieden auf dem kochenden Wasserbade. Um die Verseifung zu vervollständigen, ist der Kolbeninhalt durch öfteres Schütteln zu mischen.

Man versetzt sodann die vom Wasserbade genommene Lösung mit einigen Tropfen weingeistiger Phenolphtaleinlösung und titriert die noch heisse Seifenlösung sofort mit ½-Normal-Salzsäure zurück. Die Grenze der Neutralisation ist

¹) J. Köttstorfer: Neue Methode zur Untersuchung der Butter auf fremde Fette, Zeitschr. f. anal. Chemie 1879, Bd. 18, S. 199; ferner R. Hefelmann und P. Mann, Pharm. Centralh., N. F. 1895, Bd. 16, S. 231.

sehr scharf und wird die Flüssigkeit beim Übergang in die saure Reaktion rein gelb gefärbt.

Aus der Differenz der Salzsäure, welche 25 ccm Kalilösung entspricht, und der beim Zurücktitrieren verbrauchten Säure berechnet man die Menge des Kalihydrats (KOH in mg), welches durch die Säuren des Fettes gebunden worden ist. Bei Beginn einer Versuchsreihe mit Fetten ist jedesmal ein blinder Versuch in der gleichen Weise — und ohne Fett — zu verbinden.

8. Bestimmung der löslichen, flüchtigen Fettsäuren. (Reichert-Meissl'sche Zahl).

Die Reichert-Meissl'sche Zahl giebt diejenige Anzahl ccm $^{1}/_{10}$ -Normallauge an, welche zur Neutralisation der aus 5 g geschmolzenem und filtriertem Fett unter bestimmten, unten beschriebenen Bedingungen abdestillierten flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren erforderlich sind (nicht die ccm $^{1}/_{10}$ -Normal-Alkali an, welche zur Neutralisation der Gesamtmenge der flüchtigen Fettsäuren von 5 g Fett erforderlich sind).

Die Ausführung der Methode geschieht nach dem Reichert'schen 1) Prinzip mit den Abänderungen von E. Meissl²) und R. Sendtner³) in folgender Weise:

5 g des im Wasserbade geschmolzenen, vollkommen klar filtrierten und gut durchmischten Buttersettes werden mit einer geeigneten Pipette4) in einen Rundkolben von 300-350 ccm Inhalt abgewogen und auf das kochende Wasserbad gestellt. Zu dem geschmolzenen Fett lässt man aus einer Pipette unter Vermeidung des Einblasens 10 ccm einer alkoholischen Kalilauge (20 g KOH in 100 ccm Alkohol von 70° Tr.) fliessen. Während man nun den Kolbeninhalt durch Schütteln öfter zerteilt, lässt man den Alkohol zum grössten Teil weggehen; es tritt bald (nach 7 Minuten) Schaumbildung ein, die Verseifung geht zu Ende und die Seife wird zähflüssig; sodann bläst man so lange in geringen Zwischenräumen (von ca. 1/2 Minute) mit einem Handblasebalg unter gleichzeitiger schüttelnder Bewegung des Kolbens Luft ein, bis durch den Geruch kein Alkohol mehr wahrzunehmen ist. Der Kolben darf hierbei nur immer solange und soweit vom Wasserbad entfernt werden, als es die Schüttelbewegung erfordert. Man verfährt am besten in der Weise, dass man mit der Rechten den Ballon des Blasebalges drückt, während die Linke den Kolben, in dessen Hals das mit einem gebogenen Glasrohr versehene Schlauchende des Ballons eingeführt ist, fasst und schüttelt. Auf diese Art ist in 15, längstens in 25 Minuten die Verseifung und die vollständige Entfernung des Alkohols bewerkstelligt. Man lässt nun sofort 100 ccm Wasser zufliessen und erwärmt den Kolbeninhalt noch mässig einige Zeit, während welcher der Kolben lose bedeckt auf dem Wasserbad stehen bleibt, bis die Seife vollkommen klar gelöst ist. Sollte hierbei keine völlig klare Lösung zu erreichen sein, was jedoch bei genauer Beachtung des oben angegebenen Verfahrens nie vorkommt, so wäre der Versuch wegen ungenügender Verseifung gänzlich zu verwerfen und ein neuer anzustellen. — Zu der etwa 500 warmen Lösung fügt man sofort 40 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Volumen Säure auf 10 Volumen Wasser) und einige erbsengrosse Bimssteinstückchen. Die Verbindung mit dem Kühler (Länge des

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1879, Bd. 18, S. 68.

²⁾ Dingler's polyt. Journ., Bd. 233, S. 231.

⁵) Archiv f. Hygiene, Bd. 8, S. 424 und Bericht über die 7. Versammlung der freien Vereinigung bayer. Vertreter der angew. Chemie in Speyer.

Nach den Angaben R. Sendtner's zu beziehen von Joh. Greiner in München.

Kühlraumes nicht unter 50 cm) hat ebenfalls sofort zu geschehen. Das Destillat wird in einem auf 110 ccm geaichten Kölbchen aufgefangen. Sobald genau 110 ccm übergegangen sind (Destillationsdauer nicht über ½ Stunde), mischt man das Destillat durch Schütteln, filtriert durch ein trockenes Filter und pipettiert vom Filtrat 100 ccm in das Titriergefäss ab. Dieselben werden nach Zusatz von 3 bis 4 Tropfen Lackmustinktur oder Phenolphtaleinlösung so lange mit ½ Baryt- oder Natronlauge versetzt, bisdie blaue Farbe der Flüssigkeit auch nach längerem Schütteln sich nicht mehr verändert. Der Verbrauch wird durch Addition vom zehnten Teil auf die Gesamtmenge des Destillats berechnet.

Unterbrechungen sind bei dieser Arbeit, die für den Geübten in $1^1/_2$ Stunden auszuführen ist, zu vermeiden.

Nach Leffmann-Beam¹) kann man die 5 g Fett auch mit 20 ccm Glycerin-Natron²) verseifen, indem man das Kölbchen über freier Flamme unter öfterem Umschwenken 3—4 Minuten direkt erhitzt. Das Wasser verdampft, die Masse hört auf zu kochen und wird fast plötzlich klar. Man fügt zuerst tropfenweise 135 ccm destilliertes, kohlensäurefreies Wasser, dann 5 ccm Schwefelsäure (1:5) und destilliert wie sonst.

Bemerkungen: 1. Bereitung der alkoholischen Kalilauge nach R. Sendtner: 20 g reinstes, durch Umkrystallisieren aus Alkohl erhaltenes Ätzkali löse man in der Weise in 100 ccm Alkohol von 70 °Tr., dass man das Ätzkali in etwa dem dritten Teil des Gemisches von Wasser und Alkohol zur vollständigen Lösung bringt. Es bilden sich dabei zwei Schichten, dieselben verschwinden jedoch und es entsteht eine vollkommen klare und farblose Lösung, wenn man nun erst den Rest des 70 % igen Alkohols unter Umschütteln zugiebt. Das Gesamtvolumen der Lösung beträgt dann etwa 110 ccm, wovon je nach der Reinheit des Kalis 10 ccm je 1,6—1,7 g Kalihydrat enthalten. Trotzdem nach der Berechnung zur Verseifung von 5 g eines Fettes höchstens 1,4 g erforderlich sind, empfiehlt es sich doch, diesen Überschuss einzuhalten.

- 2. Blinder Versuch. Hat man sich auf diese Weise eine alkoholische Kalilauge bereitet, dann stellt man damit zur Prüfung der für die beschriebene Butterprüfungsmethode erforderlichen Reinheit einen blinden Versuch an, indem man genau nach dieser Methode verfährt, jedoch an Stelle eines verseifbaren Fettes 5 g Paraffin vom Schmelzpunkt 45° anwendet. Werden dann zur Neutralisation von 110 ccm des Destillates nicht mehr als 0,4 ccm ½ normal-Alkali verbraucht, so genügt die Kalilauge den gestellten Anforderungen.
- 3. Kolben und Kühler. Nur beste Glassorten dürfen Verwendung finden. Das den Kühler mit dem Kolben verbindende Rohr wird zweckmässig nach rückwärts etwas ausgebogen oder zu zwei Kugeln aufgeblasen. Die Kühlrohre sind eng zu nehmen; vor allem empfehlen sich die in Lassar-Kohn, S. 14, beschriebenen, mit eingelegtem Glasrohr. Um jedes Anbrennen beim Destillieren zu vermeiden, wobei durch Bildung von schwefliger Säure erhebliche Fehler entstehen können, stelle man die Kolben auf doppelte Drahtnetze. Den Gang der Destillation reguliere man so, dass eine Zeitdauer von 1/2 Stunde, vom Beginn des Siedens an, nicht überschritten wird.

4. Verbindung des Köttstorfer'schen und des Reichert-Meissl'schen Verfahrens.

Wie schon früher Morse und Barton, Planchon, Johnstone zuletzt Bondzynski und Rufi,³) so hat neuerdings auch H. Bremer⁴) wieder vorgeschlagen, das Verfahren von Köttstorfer mit dem von Reichert-Meissl zu vereinigen.

¹⁾ Vergl. W. Karsch, Chem. Zeitung 1896, S. 607.

²) 100 g NaOH werden in 100 g destilliertem Wasser gelöst, von dieser Lösung 20 ccm mit 180 ccm reinem konzentriertem Glycerin gemischt.

⁵) Zeitschr. für anal. Chemie 1890, S. 1.

⁴⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895, Bd. 2, S. 424 bezw. 431.

Für das Verfahren von H. Bremer sind folgende Lösungen erforderlich:

a) Alkoholische Kalilauge: 20 Teile möglichst blanke Stangen von Ätzkali (Alkohol dep.) werden in ca. 60 Teilen Alkohol absolut. durch anhaltendes Schütteln in verschlossener Flasche gelöst.

Man lässt dann absitzen und giesst die klare obere Lösung durch Glaswolle und Asbest ab. Nachdem deren Gehalt bestimmt ist, wird sie mit Wasser und Alkohol auf eine Stärke von ca. 1,3 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm und einen Alkoholgehalt von ungefähr 70 Volumprozent verdünnt.

- b) Alkoholische Normal-Schwefelsäure: Verdünute Schwefelsäure wird mit Wasser und Alkohol vermischt, so dass eine Normal-Schwefelsäure in 70 volumprozentigem Alkohol erhalten wird.
 - c) Verdünnte Schwefelsäure (1 Volumen Säure + 10 Volumen Wasser).
 - d) Phenolphtalein in alkoholischer Lösung als Indikator.
 - e) 1/10-Normal-Natronlauge mit Phenolphtalein gegen Säure eingestellt.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht wie folgt:

Genau 5 g des geschmolzenen, klar filtrierten und gut durchmischten wasserfreien Fettes werden in einen starkwandigen Schott'schen Kolben von ca. 300 ccm Inhalt gewogen, dann mit einer geaichten Pipette 10 ccm der Lösung a mit der Vorsicht hinzugemessen, dass man nach Ablauf von nahezu 10 ccm erst 1—2 Minuten wartet, ehe man auf den Ablaufstrich genau einstellt. Der Kolben wird sodann mit einem 1 m langen, ziemlich weiten Kühlrohr versehen, welches oben durch ein Bunsen'sches Ventil abgeschlossen ist, und auf das siedende Wasserbad gebracht.

Sobald der Alkohol in das Kühlrohr destilliert und die ersten Tropfen zurücklaufen, schwenkt man den Kolben über dem Wasserbad kräftig, jedoch unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluss, so lange um, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Dann setzt man den Kolben noch mindestens 5, höchstens 10 Minuten lang auf das Wasserbad, schwenkt während dieser Zeit noch einige Male gelinde um und hebt dann den Kolben vom Wasserbade. Nachdem der Kolbeninhalt so weit erkaltet ist, dass kein Alkohol mehr aus dem Kühlrohr zurücktropft, lässt man durch das Bunsenventil Luft eintreten, nimmt das Kühlrohr ab und titriert sofort nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphtalein mit Lösung b bis zur rotgelben Farbe.

Dann setzt man noch 0.5 ccm Phenolphtaleinlösung zu und titriert mit einigen Tropfen der Lösung b scharf bis zur rein gelben Farbe. Die verbrauchten Kubikcentimeter Schwefelsäure werden abgezogen von der in einem blinden Versuche für 10 ccm Lauge ermittelten Säuremenge, und die Differenz durch Multiplikation mit $(0.2 \times 56) = 11.2$ auf die Verseifungszahl umgerechnet.

Beispiele: 10 ccm Lösung a = 22,80 ccm Lösung b.

a) 5,0 g Butterfett zurücktitriert mit 2,95 ccm Lösung b.

Somit 22,80
$$-2,95$$
 $19,85$ und $19,85 \times 11,2 = 222,32$ Verseifungszahl.

 β) 5,0 g Margarine zurücktitriert mit 5,10 ccm Lösung b. Somit 22,80

$$\frac{-5,10}{17,70}$$
 und $17,7 \times 11,2 = 198,24$ Verseifungszahl.

Zu dem Kolbeninhalte werden dann ca. 10 Tropfen der Lösung a hinzugegeben und der Alkohol im Wasserbade zuerst unter Schütteln des Kolbens, schliesslich durch Einblasen von Luft in möglichst kurzer Zeit vollständig verjagt. Die trockene Seife wird in 100 ccm kohlensäurefreiem Wasser unter Erwärmen gelöst, dann auf etwa 50 ° abgekühlt: nach Zusatz von einigen Bimssteinstückehen werden sodann 40 ccm der Lösung c hinzugegeben. Der Kolben wird nun sofort mittelst eines schwanenhalsförmig gebogenen Glasrohres (von 20 cm Höhe und 6 mm lichter Weite), welches an beiden Enden stark abgeschrägt ist, mit einem Kühler (Länge nicht unter 50 cm) verbunden, wobei der Kolben auf ein doppeltes Drahtnetz zu stehen kommt, und werden genau 110 ccm abdestilliert. Abpipettierte 100 ccm des filtrierten Destillates werden mit ½10-Normallauge und Phenolphtalein titriert, die gefundene Menge wird mit 1,1 multipliziert und davon die in einem blinden Versuche gefundene Menge abgezogen.

Für den blinden Versuch werden 10 ccm Lösung a mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass ungefähr eine gleiche Menge Kali wie bei der Fettverseifung durchschnittlich ungebunden bleibt; sonst wird wie beim Hauptversuch verfahren.

Bestimmung des Jodadditionsvermögens oder der Jodzahl der Fette nach von Hübl. 1)

Die Methode beruht auf der Addition von Jod durch die ungesättigten Fettsäuren und zwar addieren die Fettsäuren

der Stearinsäure-Reihe 0 Atome Jod

" Ölsäure- " 2 " " " Leinölsäure- " 4 " " etc.

Die Jodzahl drückt die von einem Fette absorbierte Jodmenge in Prozenten des angewandten Fettes aus.

Da sich bei dieser Methode die geringsten Versuchsfehler ausserordentlich multiplizieren — die geringsten Ablesungsfehler können die Jodzahlen um $0,5-1^{\circ}/_{0}$ verschieben —, so ist peinlich exaktes Arbeiten erforderlich. Zum Abmessen der Lösungen sind genau kalibrierte Pipetten und Büretten zu benutzen und für eine Lösung ist stets dasselbe Messinstrument anzuwenden.

Erforderliche Lösungen:

- a) Es werden einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm 95 0 / $_{0}$ igem, fuselfreiem Alkohol gelöst, letztere Lösung, wenn nötig, filtriert und beide Lösungen getrennt aufbewahrt. Die Mischung beider Lösungen für jeden Versuch erfolgt zu gleichen Teilen und soll mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauch stattfinden. 2)
- b) Natriumthiosulfatlösung. Sie enthält im Liter ca. 25 g des Salzes. Die bequemste Methode zur Titerstellung ist die Volhard'sche: 3,8740 g wiederholt umkrystallisiertes und nach Volhards Angabe geschmolzenes Kaliumbichromat löst man zum Liter auf.

Man giebt 15 ccm einer $10^{\circ}/_{0}$ igen Jodkaliumlösung in ein dünnwandiges Stöpselglas, 3) säuert mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure an und verdünnt mit 100 ccm Wasser. Unter tüchtigem Umschütteln bringt man hierauf 20 ccm der Bichromatlösung zu. Jeder Kubikcentimeter derselben macht genau 0,01 g Jod frei. Man lässt nun unter Umschütteln von der Thiosulfatlösung zufliessen, wodurch die anfangs stark braune Lösung immer heller wird, setzt, wenn sie nur noch weingelb ist, etwas Stärkelösung zu und lässt unter je-

²) Nach Waller (Chem. Zeitung 1895, S. 1831) lässt sich die Mischung beider Lösungen durch Zusatz von $5\,^0/_0$ konz. Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht haltbarer machen.

¹⁾ Dinglers polyt. Journ. 253, S. 281; ferner insbesondere die neuesten Arbeiten von E. Dieterich, Helfenberger Annalen 1891, S. 15, vergl. auch Zeitschr. f. anal. Chemie 1886, Bd. 25, S. 431, und H. Bremer, Forschungsber. über Lebensmitteletc. Bd. 1, S. 318.

⁸⁾ Nach R. Sendtners Angaben von Joh. Greiner in München zu beziehen. Dieselben fassen 270 ccm und haben als Verschluss eingeschliffene Glasstöpsel. Sie ermöglichen infolge ihres geringen Gewichtes (40—50 g) und infolge des geringen Umfanges das genaue Abwägen auf jeder analytischen Wage.

weiligem kräftigen Schütteln noch so viel Thiosulfat vorsichtig zusliessen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Jodstärke eben zum Verschwinden bringt. Die Bichromatlösung lässt sich lange unverändert aufbewahren und ist so stets zur Kontrolle des Titers der Thiosulfatlösung vorrätig, welcher besonders im Sommer öfters neu festzustellen ist.

Berechnung: Da 20 ccm der Bichromatlösung 0,2 g Jod freimachen, wird die gleiche Menge Jod von der verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter Thiosulfatlösung gebunden. Daraus berechnet man, wie viel Jod 1 ccm Thiosulfatlösung entspricht. Die erhaltene Zahl, den Koefficienten für Jod, bringt man bei allen folgenden Versuchen in Rechnung.

c) Chloroform; am besten eigens gereinigt.

d) 10% ige Jodkaliumlösung.

e) Stärkelösung: Man erhitzt eine kleine Menge — nach Zulkowski¹) bereiteter — Stärke in etwas destilliertem Wasser; einige Tropfen der unfiltrierten Lösung genügen für jeden Versuch.

Ausführung der von Hübl'schen Jodadditionsmethode.

a) Für Fette und Öle. Man bringt von trocknenden Ölen (z. B. Mohnöl) 0,15—0,18 g, von nichttrocknenden 0,3—0,4 g, von festen Fetten 0,8—1 g in das oben beschriebene Stöpselglas, löst in 15 ccm Chloroform und lässt 30 ccm Jodlösung aus einer Bürette oder Pipette zufliessen, wobei man dieselben bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muss man noch Jodlösung zugeben. Die Jodmenge muss so gross sein, dass noch nach 1½ bis 2 Stunden die Flüssigkeit stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Reaktion bei nichttroknenden Ölen, sowie bei festen Fetten wie Rindsfett, Schweinefett, Kokosöl beendet; bei trocknenden Ölen ist 18 stündige Einwirkungszeit erforderlich. Man operiert am besten bei Temperaturen von 15—18°, vor Einwirkung direkten Sonnenlichtes geschützt.

Man versetzt dann mit 15 ccm Jodkaliumlösung, schwenkt um und fügt 100 ccm Wasser zu. Scheidet sich hierbei ein roter Niederschlag aus, so war die zugesetzte Menge Jodkalium ungenügend, doch kann man diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium verbessern. Man lässt nun unter oftmaligem Schütteln so lange Thiosulfatlösung zufliessen, bis die wässerige Flüssigkeit und die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt sind. Jetzt wird etwas Stärkelösung zugegeben und zu Ende titriert.

Mit jeder Versuchsreihe ist ein sogenannter blinder Versuch, d. h. ein solcher ohne Anwendung eines Fettes zur Prüfung der Reinheit der Reagentien (namentlich auch des Chloroforms) und zur Fesstellung des Titers der Jodlösung zu verbinden. Bei längerer als 2stündiger Einwirkungsdauer, also bei trocknenden Ölen, ist die Bestimmung des Jodgehaltes der Hübl schen Lösung sowohl bei Beginn des Versuchs, als auch am Ende der Einwirkung nach 18 Stunden auszuführen, da innerhalb so langer Zeit eine merkliche Abnahme des Titers der Jodlösung stattfinden kann.

Nach H. Bremer genügen in der Regel $10^{\circ}/_{0}$ Jodüberschuss vollkommen, nur bei trocknenden Ölen empfiehlt sich ein solcher von $30^{\circ}/_{0}$, bei Leinöl nach anderen Angaben ein solcher bis zu $100^{\circ}/_{0}$ der absorbierten Jodmenge.

Bei der Berechnung der Jodzahl ist der für den blinden Versuch nötige Verbrauch in Abzug zu bringen. Bei trocknenden Ölen, wo der blinde Versuch vor

¹) Zeitschr. für anal. Chemie 1882, Bd. 21, S. 578. 60 g zerriebene Stärke werden in 1 kg Glycerin eingerührt und unter fortwährendem Umrühren allmählich bis auf 190° erhitzt und einige Zeit erhalten; Kartoffelstärke wird durch ¹/₂ stündiges, Weizen- und Reisstärke werden erst nach längerer Zeit durch Erhitzen auf 180—190° vollständig umgewandelt und sehr leicht löslich in Wasser.

und nach der Einwirkung der Jodlösung auszuführen ist, erfolgt die Berechnung des wirklich vom Fett absorbierten Jodes nach E. Dieterich's Angaben. Die so erhaltene Jodzahl wird auch die äussere Jodzahl genannt.

b) Für die flüssigen Fettsäuren der Fette und Öle. Das zuerst von Morawski und Demski¹) vorgeschlagene, von de Konink und Muter²) ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren wird nach F. Wallenstein und H. Fink³) wie folgt ausgeführt:

Ca. 3 g Fett, je nach der Härte desselben, werden mit 30 ccm ca. $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge in einem 250 ccm Kölbchen durch 1/4 stündiges Kochen auf dem siedendem Wasserbade verseift, die Seife unter Zusatz von Phenolphtalein als Indikator mit Essigsäure (1:10) bis zum Verschwinden der Rotfärbung versetzt, dann mit ca. $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge genau neutralisiert und die neutrale Seifenlösung unter ständigem Umrühren in dünnem Strahl in ein Becherglas oder zweckmässiger in eine Porzellanschale mit einer bereits kochenden Bleiacetatlösung (genau 30 ccm Bleiacetat 1:10+200 ccm Wasser) gegossen. Das Becherglas oder die Schale mit dem siedenden Inhalt wird, wenn alle Seifenlösung eingegossen ist, sofort in kaltes Wasser gestellt und das Umrühren 10 Minuten zur Beförderung der Ballung fortgesetzt. Man überlässt dann das Gemisch einige Stunden der Ruhe, bis die über der Bleiseife stehende Flüssigkeit annähernd klar geworden ist. Man giesst oder filtriert die Flüssigkeit ab, wäscht mit siedendem Wasser die angeklebten Bleiseifen bis zum Verschwinden der Bleireaktion aus, trocknet dieselbe mit Filtrierpapier gut ab, löst in 80 ccm Äthyläther, spült mit 30 ccm Äther nach und bringt den Inhalt in eine Drechsel'sche Gaswaschflasche, deren Grundrohr um 3/3 verkürzt ist. In diese leitet man aus einer Gasentwickelungsflasche 1 Minute Wasserstoff, klemmt die Drechsel'sche Flasche an beiden Seiten luftdicht ab und lässt am besten über Nacht auslaugen.

Nach Verlauf von 12 Stunden ist die ätherische Lösung klar und bei weissen Fetten meist farblos. Der Flascheninhalt wird dann auf ein Faltenfilter gegossen, das klare Filtrat in einem Scheidetrichter mit 40 ccm Salzsäure (1:4) durchschüttelt, die salzsaure Flüssigkeit abgelassen und die ätherische Lösung nochmals mit angesäuertem Wasser geschüttelt. Nachdem das angesäuerte Wasser abgelassen ist, giesst man die ätherische Lösung in ein Becherglas, lässt sie einige Zeit stehen, filtriert, um alles Wasser zu entfernen, in ein kleines Kölbchen, setzt letzteres in ein siedendes Wasserbad und verdampft den Äther vollständig, indem man fortwährend Kohlensäure einleitet.

Von den so erhaltenen flüssigen Fettsäuren verwendet man 0,25—0,30 g zur Bestimmung der Jodzahl wie oben, und erhält auf diese Weise die sogenannte innere Jodzahl.

6. Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren. 4) (Hehner'sche Zahl).

Die Hehner'sche Zahl giebt die Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren an, welche 100 Teile Fett liefern. Wenngleich diese Zahl nur bei groben Fälschungen

¹⁾ Dingler's polytechn. Journ., Bd. 258, S. 41.

²⁾ Benedikt: Analyse der Fette 1891, S. 133.

³⁾ Chem. Zeitung 1894, S. 1189.

⁴⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1877, Bd. 16, S. 145.

von Butter einigen Wert besitzt, so ist doch die Art der Ausführung für manche Methoden bei der Analyse der Fette (Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fettsäuren etc.) vielfach bis auf die quantitative Bestimmung erforderlich. Aus diesem Grunde soll sie hier beschrieben werden.

3—4 g Fett werden in einer Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser mit 1—2 g Ätznatron und 50 ccm Alkohol versetzt und unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Fett vollständig verseift ist. Die Seifenlösung wird bis zur Sirupdicke verdampft, der Rückstand in 100—150 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert. Man erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Öl an der Oberfläche gesammelt haben und filtriert durch ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter aus sehr dichtem Papier. Um ein trübes Durchlaufen der Flüssigkeit zu vermeiden, füllt man das Filter zunächst zur Hälfte mit heissem Wasser an und giesst erst dann die Fettsäuren etc. darauf. Man wäscht mit siedendem Wasser bis zu 2 1 Waschwasser aus, wobei man stets dafür sorgt, dass das Wasser nicht vollständig abläuft.

Nachdem die Fettsäuren erstarrt sind, werden sie samt Filter in ein Trockenkölbehen gebracht und bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet oder in Äther gelöst und in einem tarierten Kölbehen nach dem Abdestillieren des Äthers getrocknet wie oben.

A. von Asboth 1) hat ein Verfahren angegeben, wie man die Bestimmung der Köttstorfer'schen, Reichert'schen und Hehner'schen Zahl miteinander vereinigen kann.

Da das Verfahren bis jetzt keine weitere Anwendung gefunden hat, so sei darauf nur verwiesen.

7. Bestimmung des Gehaltes der unlöslichen Fettsäuren an flüssigen (Ölsäuren) und festen Fettsäuren.

Diese Bestimmung wird am besten nach Kreusel³) oder nach Röse³) ausgeführt:

2—3 g Öl bezw. Fett werden in einem weithalsigen Kolben von 100 bis 150 ccm Inhalt abgewogen, mit 2—8 g Ätzkali und 10 ccm 90% igen Alkohols auf dem Wasserbade verseift. Nach der Verseifung setzt man etwas Wasser und einige Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzu, neutralisiert genau mit Essigsäure, verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in ca. 80 ccm heissen Wassers und fällt mit Bleiessig. Die Bleiseifen legen sich bei schwacher Bewegung vollkommen an die Kolbenwandung an; man giesst nach dem Erkalten die Flüssigkeit durch ein kleines Filter und wäscht einige Male mit heissem Wasser nach; den Kolbeninhalt schmilzt man auf dem Wasserbade, lässt erkalten, giesst das angesammelte Wasser gleichfalls auf das Filter und trocknet den Kolben samt Inhalt sowie das benutzte Filter bei gelinder Wärme.

Hierauf behandelt man den Kolbeninhalt mit Äther, filtriert die gelöste Bleiseife der flüssigen Fettsäuren durch das vorher benutzte und getrocknete Filter in ein gewogenes Porzellanschälchen, indem man das Filter gut bedeckt hält, wäscht den Rückstand und das Filter hinreichend mit Äther nach, lässt die Ätherlösung in der Schale verdunsten, trocknet den Rückstand erst im Wasserbade, dann über Schwefelsäure und wägt.

¹⁾ Chem. Zeitung 1897, S. 312.

²⁾ Pharm. Centralhalle Bd. 5, S. 337.

³⁾ Repertorium f. anal. Chemie 1886, S. 685.

Der gewogene Rückstand wird vorsichtig verbrannt, die aus Bleioxyd und Blei bestehende Asche mehrmals mit Salpetersäure angefeuchtet, auf dem Wasserbade getrocknet, schwach geglüht und schliesslich gewogen, nachdem man sich überzeugt hat, dass alles Blei in Oxyd übergeführt ist, d. h. dass die Asche nach abermaligem Anfeuchten und schwachem Glühen keine Gewichtsvermehrung mehr zeigt. Letzteres Gewicht von ersterem abgezogen, ergiebt die Menge der Anhydride der flüssigen Fettsäuren; um das Gewicht der natürlichen, wasserhaltigen Fettsäuren zu finden, muss man die der gefundenen Bleioxydmenge äquivalente Wassermenge hinzuaddieren, d. h. man multipliziert das gefundene Gewicht Blei-

oxyd mit $\frac{18}{223} = 0,0807$ und addiert diese Menge zu der Menge Fettsäureanhydride.

Der dem Filter und dem darauf befindlichen Rückstand anhaftende Äther von der Ätherlösung wird an der Luft verdunsten gelassen und die Bleiseifen der festen Fettsäuren, welche nach Verflüchtigung des Äthers sich leicht vom Filter ablösen, werden verlustlos in den Kolben zurückgebracht, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt und darauf die Flüssigkeit wiederholt mit Äther durchgeschüttelt. Man lässt die vereinigten klaren — nötigenfalls filtrierten — Ätherauszüge verdunsten und wägt den Rückstand nach genügendem Trocknen im Wasserbade als "feste Fettsäuren".

A. von Asbóth zersetzt das ölsaure Blei mit Salzsäure, wäscht diese durch Schütteln in einem Scheidetrichter mit Wasser aus, löst die Ölsäure in Äther und titriert mit $^{1}/_{10}$ -Lauge. Nach ihm ist der Ölsäuregehalt der einzelnen Fette so verschieden, dass er zur Unterscheidung derselben dienen kann; so enthält Kuhbutter $33,7-37,4^{0}/_{0}$, Margarine $45,5-46,0^{0}/_{0}$, Talg $33,0-33,9^{0}/_{0}$, Schweinefett 56,9 bis $58,0^{0}/_{0}$ Ölsäure.

8. Bestimmung der Esterzahl der acetylierten Fettsäuren. — Acethylzahl.

Die Oxyfettsäuren haben die Eigenschaft, bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine Acetylgruppe aufzunehmen, während alle anderen Fettsäuren mit derselben keine Verbindung eingehen. Hierdurch erhalten die Oxyfettsäuren die Fähigkeit, nach der Aulagerung des Acetylradikales grössere Mengen Kali zu binden, als dieselben im freien Zustande zu neutralisieren vermögen.

Die Differenz zwischen der Verseifungszahl der freien Fettsäuren und der der acetylierten in mg KOH auf 1 g Fettsäure ausgedrückt, heisst die Acetylzahl.

Zur Ausführung der Untersuchung werden nach Benedikt und Ulzer¹) 20—50 g der aus einem Fett abgeschiedenen festen, nicht flüchtigen Fettsäuren mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf in einem hohen Becherglase mit 50 ccm heissem Wasser gemischt und einige Zeit weiter gekocht, wobei man, um ein Stossen der Flüssigkeit zu verhüten, durch ein Kapillarrohr, welches bis auf den Boden des Becherglases reicht, einen langsamen Kohlensäurestrom durchleitet.

Man hebert das Wasser ab und kocht noch dreimal mit einer gleichen Menge Wasser aus, oder so lange, bis das abgeheberte Wasser Lackmuspapier nicht mehr rötet. Endlich filtriert man im Trockenschrank die acetylierte Säure durch ein trocknes Filter und bestimmt in dieser die Verseifbarkeit mit $^{1}/_{2}$ -Normalkalilauge. 1—2 g der acetylierten Fettsäuren werden zu diesem Zweck in säurefreiem Alkohol gelöst, mit Phenolphtalein versetzt und mit $^{1}/_{2}$ -Normalnatronlauge titriert. In einer anderen Probe der abgeschiedenen Fettsäuren, die nicht mit Essigsäureanhydrid behandelt worden ist, wird ebenfalls durch Titration mit derselben $^{1}/_{2}$ -Normalnatronlauge in alkoholischer Lösung die Verseifungszahl

¹⁾ Nach Monatshefte f. Chem., Bd. 3, S. 41, im Chem. Centralbl. 1897, S. 468.

festgestellt. Die Differenz zwischen den gefundenen Zahlen in mg KOH auf 1 g Fettsäure ausgedrückt, giebt die Acetylzahl.

Die Acetylzahl ist gleich 0, wenn die Probe keine Oxyfettsäuren enthält; bei dem an Oxyfettsäuren reichen Ricinusöl ist sie 153,4 mg.

9. Bestimmung des Glyceringehaltes.

Die Bestimmung des Glycerins in einem Fette durch Verseifung des letzteren und Auslaugung mit Ätheralkohol hat ihre Schattenseiten, da nicht unbeträchtliche Mengen Glycerin beim Verdampfen verloren gehen und auf der anderen Seite auch Fettsäuren mit in die Extraktionsflüssigkeit übergehen.

 $\pmb{\alpha}$) Die Eigenschaft des Glycerins, in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat oxydiert zu werden zu Oxalsäure, Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 6O = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O_3$$

benutzen Benedikt und Zsigmondy¹) zur quantitativen Bestimmung des Glycerins, indem sie die Menge der entstandenen Oxalsäure bestimmen.

5 g Fett werden mit Kalihydrat und ganz reinem Methylalkohol²) verseift, der Alkohol durch Verdampfen verjagt, der Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure zersetzt und die Fettsäuren durch Erwärmen der Flüssigkeit auf der Oberfläche gesammelt. Man filtriert in einen geräumigen Kolben, wäscht gut aus, neutralisiert annähernd mit Kalilauge und setzt noch 10 g festes Ätzkali hinzu. In die stark alkalische Flüssigkeit wird jetzt in der Kälte so viel gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen, dass dieselbe nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich erscheint. Der bis zum Kochen erhitzten Flüssigkeit, welche unter Ausscheidung von Manganhyperoxyd rot werden muss, wird so viel wässerige schweflige Säure hinzugesetzt, als zur vollständigen Entfärbung notwendig ist. Man filtriert den ausgeschiedenen Rückstand ab und wäscht mit siedendem Wasser gut aus. Das Filtrat wird alsdann mit Essigsäure stark sauer gemacht, zum Sieden erhitzt und durch Zusatz von Chlorcalcium die Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt.

Da letzteres häufig noch Kieselsäure und auch Gips enthält, so darf man dasselbe nach dem Glühen vorläufig noch nicht als reines Calciumoxyd ansprechen. Den wirklichen Kalkgehalt erfährt man auf alkalimetrischem Wege, indem man den das Calciumoxyd enthaltenden Tiegelinhalt mit ¹/₂-Normalsalzsäure löst und den Überschuss der Salzsäure mit ¹/₂-Natronlauge zurücktitriert.

1 Teil CaO = 1,77 Teile Glycerin oder 1 Teil Na₂O = 1,484 Teile Glycerin oder 1 Teil HCl = 1,314 Teile Glycerin.

Bei dieser Methode gelangen ausser dem Glycerin noch alle in dem Fett vorhandenen löslichen Fettsäuren zur Oxydation. Diese Fettsäuren geben aber bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach der obigen Vorschrift weder Oxalsäure noch eine andere durch Kalk in essigsaurer Lösung fällbare Säure, so dass ihre Gegenwart die Glycerinbestimmung nicht beeinflusst.

 $m{\beta}$) Bestimmung des Glycerins in Fetten auf massanalytischem Wege nach (). Hehner. 8)

¹⁾ Chem. Zeitung Bd. 9, S. 975.

³⁾ Zur Verseifung darf kein Äthylalkohol verwendet werden, da nach Angabe von B. u. Zs. bei späterem Versetzen mit Kaliumpermanganat der in der Seife zurückgehaltene Äthylalkohol in Oxalsäure übergeführt werden würde.

³⁾ Repertorium d. Chem. Zeit. 1889, S. 68.

Diese Methode beruht auf der Zersetzung des Glycerins durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Kohlensäure und Wasser, und weiter auf der Bestimmung des reduzierten Bichromats.

1 Teil Glycerin gebraucht zur völligen Oxydation 7,486 K₂Cr₂O₇.

Die erforderlichen Lösungen sind:

- 1. 80 g krystallisiertes Kaliumbichromat mit 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 1 l. (Der Titer der Lösung wird eingestellt auf metallisches Eisen.)
- 2. Eisenammoniumsulfatlösung 120 g : 1 l (oder besser 119 g = rund 17 g metallisches Eisen).

Bichromatlösung in der 10 fachen Verdünnung von No. 1.

Die Ferrolösung wird genau auf die Chromatlösung eingestellt und der Glycerinwert des Chromats berechnet, indem man den Gehalt des reduzierten Kaliumbichromats $K_9Cr_9O_7$ dividiert durch die Zahl 7,486.

Zur Bestimmung des Glycerins in Fetten verseift man ca. 3 g Fett mit alkoholischem Kalihydrat, verdünnt sofort auf etwa 200 ccm, zersetzt die Seife mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmt die unlöslichen Fettsäuren wie üblich. Das Filtrat mit den Waschwässern zusammen, etwa 500 ccm, wird in einem lose bedeckten Becherglase schnell auf die Hälfte eingedunstet, darauf 25 ccm Schwefelsäure, welche vorher etwas verdünnt war, zugesetzt und hierauf 50 ccm der eingestellten Kaliumbichromatlösung hinzugegeben. Man erhitzt 2 Stunden fast bis zum Sieden, titriert den Überschuss des $K_2\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_7$ mit einem Überschuss von Ferrosulfat und schliesslich das letztere mit $^1/_{10}$ -Bichromatlösung zurück unter Benutzung von Ferricyanid als Indikator.

Aus dem verbrauchten Bichromat wird das Glycerin, wie schon bemerkt, durch Division mit der Zahl 7,486 berechnet.

Lösliche Fettsäuren, wie Buttersäuren und die höheren Fettsäuren wirken auf Bichromat nicht ein.

Es wurden z. B. gefunden: Glycerin

						nach Benedikt	nach Hehner
Olivenöl						10,15—10,38	10,26
Leinöl .						9,45— 9,97	10,24
Kokosöl						13,3 —14,5	
Talg .						9,94—10,21	
Kuhbutt	er					11,59	11,96-12,40
Bienenw	ach	3				0,0	
Leberthi	an						9,87

Fr. Bullnheimer¹) benutzt die Eigenschaft des Glycerins, Silberoxyd in alkalischer Lösung zu reduzieren, zur quantitativen Bestimmung desselben, hat aber das Verfahren bis jetzt nur für Bestimmung des Glycerins in gegorenen Getränken, nicht aber in Fetten ausgearbeitet.

10. Bestimmung des unverseifbaren Anteiles der Fette.

Zum Nachweise der unverseifbaren Bestandteile eines Fettes werden 10 g desselben in einer Schale mit 5 g Kalihydrat und 50 ccm Alkohol verseift, die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Petroleumäther, welcher keine über 80° siedende Bestandteile enthält, ausgeschüttelt.

¹⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1897, S. 33.

Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand gewogen und zweckmässig nochmals in gleicher Weise behandelt.

Oder die verseifte Masse wird vom Alkohol befreit, nach Zusatz von Sand vollständig eingetrocknet, der trockne Rückstand in eine Papierkapsel gebracht und im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit obigem Petroleumäther erschöpft.

Ist der vom Petroläther befreite Inhalt des Kölbchens flüssig, so ist die Gegenwart von Mineralöl, Tieröl oder Harzöl zu vermuten.

Ein fester Rückstand ist auf Paraffin, Cerasin, Cholesterin und die Fettalkohole (Cetylalkohol, Cerylalkohol, Myricylalkohol) zu prüfen.

11. Bestimmung des Cholesterins und Phytosterins.

Nach E. Salkowski ¹) kann das Vorkommen von Cholesterin in den tierischen Fetten wie in dem Leberthran gegenüber dem isomeren Phytosterin in Pflanzenölen zur Unterscheidung und zum Nachweis von Verfälschungen des Schweineschmalzes und des Leberthrans mit letzteren dienen. Das Cholesterin erstarrt aus einer gesättigten alkoholischen Lösung zu einem Brei von Krystallen (rhombische Tafeln), das Phytosterin bildet büschelförmig gruppierte Nadeln, bezw. längliche Tafeln. Der Schmelzpunkt des ersteren liegt bei 146—147°, der des Phytosterins bei 133—136°, Gemische von beiden zwischen diesen Graden (139 bis 143°).

Zur Gewinnung dieser Bestandteile verfährt man wie folgt: Zu 50 g Fett in einem Kolben setzt man 20 g Kalihydrat, ebensoviel Wasser und, wenn sich das Kalihydrat gelöst hat, 50 ccm Alkohol; man erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis vollständige Verseifung eingetreten ist, verdünnt mit Wasser auf 1000 his 1200 ccm und schüttelt dann in einem grossen Scheidetrichter mit 500 ccm Äther durch. Der Äther wird nach dem Absetzen - dasselbe kann durch Zusatz von etwas (1/x) Alkohol gefördert werden — von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, wenn nötig durch ein trockenes Filter filtriert, verdunstet, der Rückstand, welcher fast stets noch etwas unverseiftes Fett enthält, nochmals mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und die wässerige Lösung wiederum mit wenig Äther geschüttelt. Nachdem die alkalische Lösung aus dem Scheidetrichter abgelassen ist, wird der Äther zur vollständigen Entfernung von aufgenommener Seife mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, der Ätherauszug schliesslich verdunsten gelassen (event. destilliert), der Rückstand in heissem Alkohol gelöst, letzterer bis auf 1-2 ccm verdunstet, die beim Erkalten sich bildende Krystallmasse auf eine porose Thonplatte ausgebreitet und davon nach einigem Trocknen direkt der Schmelzpunkt bestimmt.

Bei reinem Leberthran fand Salkowski den Schmelzpunkt der Krystallmasse zu 146° (den Schmelzpunkt des Cholesterins), bei mit 20°/₀ Rüböl oder Leinöl oder Baumwollsaatöl verfälschtem Leberthran zu 139—140° (also in der Mitte zwischen dem Schmelzpunkt des Cholesterins und Phytosterins liegend).

Das Phytosterin, in Chloroform gelöst, giebt mit Schwefelsäure dieselbe Reaktion wie Cholesterin, nur ist bei letzterem die Lösung mehr kirschrot, bei ersterem mehr blaurot.

Nach Forster und Riechelmann kann man die zu verseifende Menge Fett auch in der Weise an Phytosterin bezw. Cholesterin anreichern, dass man 50 g Fett 2 mal mit je 75 ccm 95—96 $^0/_0$ igem Alkohol am Rückflusskühler unter häufigem

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1887, Bd. 26, S. 557.

Schütteln je 5 Minuten lang kocht, das Fett durch rasches Abkühlen zur Ausscheidung bringt, den überstehenden Alkohol abfiltriert, das alkoholische Filtrat mit 15 ccm 50 % iger Natronlauge versetzt, am Rückflusskühler verseift und die Seife nach Entfernung des Alkohols mit Äther wie oben auszieht.

12. Unterscheidung der trocknenden Öle von den nicht trocknenden.

a) Die Elaidinprobe.

Die nicht trocknenden Öle unterscheiden sich in ihrer Konstitution von den trocknenden durch ihren hohen Gehalt an Olein, während letztere hauptsächlich Leinölsäure und die ihr verwandten Säuren enthalten.

Wie die Oleinsäure die Eigenschaft hat, durch salpetrige Säure in die ihr isomere Elaidinsäure übergeführt zu werden, so wird ihr Triglycerid, das Olein, in die feste Modifikation des Elaidins verwandelt. Die in den trocknenden Ölen vorhandenen Triglyceride dagegen bilden keine feste Verbindung.

Nach der im Pariser Laboratorium gebräuchlichen Methode werden 10 g Öl mit 5 g Salpetersäure von 40—42 ⁰ Bé. und 1 g Quecksilber etwa 3 Minuten lang geschüttelt, bis sich das Quecksilber gelöst hat. Nach 20 Minuten langem Stehen der Mischung wird abermals geschüttelt und nun die Masse der Ruhe überlassen.

Es wurde bei reinen Ölen folgendes Verhalten beobachtet:

Olivenöl war nach 1 Stunde — Minuten fest, Erdnussöl " " 1 " 20 " " " Sesamöl " " 3 " 5 " " " Rüböl " " 3 " 5 " " Leinöl bildete einen roten, teigigen Schlamm, Leberthran desgleichen und schäumend, Hanföl blieb unverändert.

Sind trocknende Öle den nicht trocknenden beigemengt, so scheiden sie sich je nach ihrer Quantität in öligen Tropfen oder als flüssige Schicht über der Elaidinmasse aus.

Statt Quecksilber verwendet man auch Kupfer und dann statt 10 g nur ca. 2 g Öl.

Ebenso zweckmässig kann man auch für die Entwickelung von salpetriger Säure eine konzentrierte Auflösung von Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure nehmen.

b) Temperaturerhöhung durch Mischen der Fette mit konsentrierter Schwefelsäure.

Die Beobachtung, dass trocknende Öle mit konzentrierter Schwefelsäure sich weit stärker erhitzen als nicht trocknende, hat Maumené veranlasst, eine Reihe von Untersuchungen anzustellen, deren Resultate so wesentliche Unterschiede zeigen, dass diese Methode sehr wohl geeignet erscheint, unter Umständen qualitativ Zusätze von trocknenden Ölen zu nicht trocknenden nachzuweisen.

Um vergleichende Resultate zu erhalten, muss man stets unter genau denselben Bedingungen arbeiten, d. h. mit gleichen Mengen Öl und höchst konzentrierter Schwefelsäure von derselben Anfangstemperatur. Die Versuche müssen ferner angestellt werden in einem und demselben Gefässe, welches mit einem schlechten Wärmeleiter zu umgeben ist.

Die zu verwendende Schwefelsäure erhitzt man ¹/₂ Stunde auf 320 ⁰, lässt unter dem Exsikkator erkalten und füllt dieselbe sofort in eine Flasche.

Zur Ausführung der Probe pipettiert man in ein kleines Becherglas 100 ccm der vorbereiteten Schwefelsäure, tariert und wägt 50 g Öl hinein.

Mit einem Thermometer rührt man rasch und so lange um, bis das Quecksilber wieder zu sinken beginnt. Dann liest man ab und zieht die Anfangstemperatur von der gefundenen ab.

H. W. Wiley 1) empfiehlt diese Prüfung auch für die Nachweisung von Baumwollesamenöl in Schweinefett und verfährt wie folgt:

Eine Röhre von 24 cm Länge und 5 cm Durchmesser ist mit einem 3 fach durchbohrten Pfropfen versehen. Durch die eine Öffnung führt ein Thermometer, durch die 2. ein Trichterrohr für die Zuleitung der Schwefelsäure, durch die 3. Öffnung ein unten gewundenes Glasrohr, welches zum Mischen des Fettes mit der Schwefelsäure dient.

50 g Fett bezw. Öl werden in die Röhre gebracht, auf 25 ° erwärmt, darauf durch das Trichterrohr unter langsamem Zutröpfeln und stetigem Mischen mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und die Temperatur notiert, wenn sie am höchsten ist. Dieses pflegt nach 2—3 Minuten der Fall zu sein.

	Maumené Grad	Pariser Laboratorium Grad
) Nicht trocknende Öle:		
Olivenöl · · · · · · · ·	42	51,0—55,5
Erdnussöl · · · · · ·		62
Sesamöl · · · · · · ·	68	66
Rubol	57	
Baumwollesamenöl · · · ·	532)	69,5
Mandelöl • • • • • • •	53,5	
Bucheckernöl	65	
Ricinusöl	47	
		
) Trocknende Öle:	i i	
Mohnöl · · · · · · · ·		73
Hanföl • • • • • • • • •	98	
Nussöl · · · · · · · ·	101	_
Leinöl · · · · · · · ·	133	114,5 (kalt gepresst)
r) Thrane:		, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
	100	
Leberthran hell · · · · ·	103	90 5
" braun · · · ·		89,5
i) Schweineschmalz · · · · ·	39,03)	

Die Maumené'sche Zahl giebt daher ebenso wie die Jodzahl einen Ausdruck für den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren.

c) Aufnahmevermögen der Fette für Sauerstoff.

Da die Eigenschaft des Trocknens der Öle auf einer Sauerstoffaufnahme beruht, so ist mit dem in kurzer oder längerer Zeit stattfindenden Eintrocknen der Öle eine grössere oder geringere Absorption an Sauerstoff verbunden.

Während trocknende Öle erst nach Monaten das Maximum ihrer Sauerstoffabsorption erreichen, wird dieser Prozess bei Gegenwart von fein verteiltem metallischem Blei bezw. Kupfer sehr beschleunigt.

¹⁾ H. W. Wiley: Foods and Food adulterants 5. Part. Washington 1890.

³) Von Munroe beobachtet; bei einer Anfangstemperatur von 25° stieg die Temperatur bei Schweineschmalz auf 64°, bei Baumwollesamenol auf 78—79°.

Übersichtstabelle analytischer

-						
		Specifisches Gewich	t des Fettes	Des	Der Fett-	
No.	Art des Fettes.	bei 15 º	bei 100°	Schmelz- punkt Grad	Erstarrungs- punkt Grad	Schmelz- punkt Grad
	A. Tierische Fette.	0.000 0.040	0.005	20 24.5	10 00	00 45
1	Kuhbutterfett · · · ·	0,9360,946	0,865-0,868	28—34,7	19—23	38—45
2	Margarinefett · · · · · Rindertalg · · · · ·	0,9250,930 0,9430,953	0,859 0,860—0,861	3235 4249	20—22 35—37	42 43—47
3	Rindertalg · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	0,937—0,953	0,859	42-49	32-36	45—47 45—54
4	Schweinefett · · · ·	0,931-0,938	0,861	26-46	26	35—47
5 6	Knochenfett · · · ·	0,9140,926	0,001	21—22	15	30
7	Wollschweissfett · · ·	0,973		39—42,5		41,8
8	Gänsefett · · · · ·	- 0,010		25—26	18	37—41
9	Dorschleberthran · · ·	0,923—0,927			0 bis — 10	
10	Robbenthran	0,916—0,930			, or 10	
11	Walfischthran · · ·	0,925—0,927				
11		-,,				
	B. Pflanzenfette u. Öle.					
	I. Trocknende Öle.					
12	Leinöl · · · · · ·	0,9300,937		16	—16 bis 20	
13	Mohnöl • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	0,924—0,937	0,8725	_	— 18	20,5
14	Hanföl · · · · · · ·	0,9250,931	· —	_	— 27,5	19,0
15	Nussöl · · · · · · ·	0,9250,9268		15-28	— 27,5	1520
16	Sonnenblumensamenöl •	0,924—0,9268	_	16-18,5	16	1724
	II. Nicht trocknende					
	Öle.					
17	Olivenöl · · · · ·	{ gute 0,909-0,917} { geringere 0,920-0,925}	0,864		-6	2233
18	Raps- oder Rüböl · ·	0,9110,918	0,864		-2 bis 10	18—22
19	Sesamöl · · · · · ·	0,922—0,924	0,871	_	-5	23-31,5
20	Erdnussöl · · · · ·	0,9160,922	0,864	-	—3 bis —7	27-35
21	Baumwollesamenöl · ·	0,9220,930	0,874	-	_	35-40
22	Maisöl • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	0,9210,924			—10 bis —2 0	1720
	III. Feste Pflanzen-	•				
	fette.	0.045	0.957 0.960	97 49 5		47-48
23	Palmöl (Butter) · · · · Palmkernöl · · · · ·	0,945 0,952	0,857—0,860	27—42,5 23—28	 20,5	47—48 20,7—28,5
24 25	Kokosöl (Butter)	0,952 0,925—0,926	0,867 0,870	23—28 20—28	20,5 15,7—23	20,7—28,3 24—27
26 26	Kokosnussbutter · · ·	0,925—0,926 0,9245	0,010	20—28 25—26	10,1—23	4-21
26 27	Kakaohutter • • • •	0,9450,976	0,857—0,858	20—26 28—35		4852
41	AND ACTUAL COLUMN TO A TO	0,020-0,010	U,UU IU,UUU		<i>20</i> .	10-04
ı			,		l	

¹) Zusammengestellt nach J. König, Nahrungsmittelchemie, 3. Aufl. 1893, S. 322; zur Untersuchung der Fette und Fettsäuren, Chem. Zeitung 1894, Bd. 28, S. 1154; Chemie 1894, 547 ff., sowie Einzelarbeiten.

Ergebnisse von Fetten und Ölen.1)

säuren		netergrade ss) bei	Kötts-	Jod	lzahl	rt- sche	sche	
Bretarrungs- punkt Grad	25 0	40 0	torfer'sche Verseifungs- zahl	des Fettes	der Fett- säuren	Reichert- Meissl'sche Zahl	Hehner'sche Zahl	No.
33—38 39,8 43—44 41—46 34—39 28 40,0 — — — — 20—27		48,6—50,4 45,0—49,0 —		48,0 - 64,0 35,6 - 40,0 32,7 - 46,2 46,0 - 66,0 46,3 - 55,5 36,0 71,5 123 - 152 125 - 130	28-31 	(19.6)24,0-34,0 0,1-0,9 0,5-1,0 1,2 1,1 	87,5 94,0—95,5 95,6—96,0 95,5 95,8—96,1 — — 92,4—95,7 — 95,5 —) 3 4 5 6 7
13,3—17,5 16,5 15,0 16,0 17,0	 72,2	72—77 — — — —	187,6 —195,2 192,8—194,6 193,1 188,7—197,0 188,0—194,0	131—141 143—157,5 143—151,7	148,8 — 183,4 116,3 122,2 — 125,2 — 133,0 — 134,0	0,2-0,6	95,38 95,0	12 13 14 15 16
12,2—18,5 18,5—28,5 23,8—31,0	62,0—62,8 68,0 67,0—69,0 65,8—67,5 67,6—69,4	<u>-</u>	185,2—196,0 175,3—179,0 187,0—193,0 190,0—197,0 191,0—196,5 188,1—193,0	97,0—105,0 110—123 90,0—106,0 102,0—115,7	108,9—111,4 95,5 — 97,0	0,5 - 0,9 0,1 - 0,7 0,4	95,5—96,3	18 19 20
42—46,2 — 19,0—21,85 — 46,51	 - - - -	— 36,5 33,5—35,5 — 46,0—47,8	255 - 271	50,3-52,4 10,3-17,5 7,9-9,5 7,9-10,4 34-37	53,4 3,6—12,0 8,4—9,3 — 39,1—62,6	0,32—1,0 3,4—5,0 (?) 6,0—7,5 7,0 0,8	 88,2	23 24 25 26 27

R. Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten, 2. Aufl. 1892; W. Thörner, Beitrag G. de Negri und G. Fabris, Die Öle, Rom 1891 und 1893. Vergl. Zeitschrift f. anal. Zur Ausführung des Verfahrens fällt man aus einer wässerigen Bleiacetatlösung das Blei mittelst Zinkstäbchen, oder Kupfer aus Kupfersalz-Lösungen mit Eisenstäbchen, wäscht den Niederschlag mit Wasser, darauf mit Alkohol und Äther aus und trocknet im Vakuum.

Von dem so dargestellten Blei- oder Kupferpulver wird etwa 1 g auf einem grossen Uhrglase ausgebreitet, dasselbe tariert und aus einer Pipette 0,5—0,7 g des zu untersuchenden Öles so zugegeben, dass die einzelnen Tropfen Öl jeder für sich ohne ineinander zu fliessen mit dem Metallpulver in Berührung kommen.

Man lässt bei mittlerer Temperatur in einem sehr hellen, trocknen Raume unter Vermeidung des direkten Sonnenlichtes stehen.

Die Gewichtszunahme beginnt bei trocknenden Ölen nach 18 Stunden und ist spätestens nach 3 Tagen beendet.

Nicht trocknende Öle zeigen erst nach 4-5 Tagen eine geringe Gewichtszunahme.

	G	Gewichtszunahme								
	nach 2 Tagen	nach 7 Tagen	der Fettsäuren nach 8 Tagen							
	º/o	0/0	0/0							
Leinöl · · · · ·	14,3	<u>.</u>	11,0							
Nussöl • • • • • • • Mohnöl • • • • • •	7,9	I —	6,0							
Crotonöl · · · ·	6,8 5,9	! —	3,7 0,8							
Bucheckernől · · ·	4,3	-	2,6							
Sesamöl · · · · · · Erdnussöl · · · · ·		2,4 1,8	2,0 1,3							
Rüböl · · · · ·	<u> </u>	2,9	0,9							
Olivenöl · · · ·	_	1,7	0,9 0,7							

Die Untersuchung und Beurteilung der verschiedenen Speisefette und Öle.

Butter und Butterschmalz.1)

Butter ist das erstarrte, aus der Milch abgeschiedene Fett, welchem rund $15\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$ süsse oder saure Magermilch in gleichmässiger und feinster Verteilung beigemischt sind.

Der Hauptbestandteil der Butter ist das der Kuhmilch entstammende Fett. Das Butterfett unterscheidet sich wesentlich dadurch von anderen tierischen Fetten, dass es neben den Glyceriden der höheren Fettsäuren (Öl-, Palmitin- und Stearinsäure) auch eine grössere Menge von Glyceriden der niederen, flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure, Capron-, Capryl- und Caprinsäure etc.) enthält.

Die mittlere Zusammensetzung der Butter ist folgende:

Wasser	Fett	Kasein	Milchzucker	Milchsäure	Salze
$13,59^{\circ}/_{0}$	84,39 %	$0.74^{-0}/_{0}$	$0.5^{\circ}/_{0}$	0,12 %	0,66 %

¹⁾ Im wesentlichen nach den Vereinbarungen der vom Kaiserl. Gesundheitsamt einberufenen Kommission Deutscher Nahrungsmittel-Chemiker in Coburg 1896.

Diese Zahlen sind aber für die Marktbutter grossen Schwankungen unterworfen; so schwankt der Wassergehalt von 7 bis zu $30\,^{\circ}/_{\circ}$ und wird der Fettgehalt mit steigendem Wassergehalt ein geringerer; auch der Salzgehalt geht je nach dem Zusatz von Kochsalz bis $5\,^{\circ}/_{\circ}$ hinauf, während der Gehalt an Kasein und Milchzucker sich innerhalb engerer Grenzen hält.

Je nach der Bereitungsweise unterscheidet man Butter aus süssem und solche aus saurem Rahm; je nach Jahreszeit und Fütterungsweise Winterbutter und Grasbutter; je nach der Qualität Tafelbutter, Bauern- oder Landbutter, Faktoreibutter u. s. w.

Um eine grössere Haltbarkeit des Butterfettes zu erzielen, wird die Butter häufig durch Schmelzen von Wasser, Kasein, Milchzucker und Salzen befreit; die Butter wird, wie man zu sagen pflegt, ausgelassen.

Das durch Schmelzen der Butter von den Milchbestandteilen getrennte klare Fett bildet erkaltet das Butterschmalz, die Schmalz- oder Schmelzbutter, in Süddeutschland Rindsschmalz, auch einfach Schmalz genannt.

Der Zusatz von Kochsalz zur Butter, den man in Süddeutschland nicht kennt, ist in Mittel- und Norddeutschland fast allgemein üblich und, sofern er sich in mässigen Grenzen hält, nicht zu rügen.

Um der Winterbutter, welche nahezu weiss ist, die Farbe der gelben Sommer-(Gras-) Butter zu geben, ist eine Färbung derselben vielfach gebräuchlich.

Durch fehlerhafte Darstellung oder Aufbewahrung kann die Butter leicht verderben.

Mangelhaftes Auskneten der Butter, d. h. ungenügende Entfernung der Buttermilch, lässt dieselbe rasch in Zersetzung übergehen, die sich insbesondere in der Zunahme des Gehaltes an freien Fettsäuren äussert. Ferner bewirkt Aufbewahrung in unreinen Gefässen, Zutritt von Luft und Licht das schnelle Ranzigwerden und das Talgigwerden der Butter. Durch die Thätigkeit von Mikroorganismen entstehen Fehler im Geschmack, Geruch und Aussehen der Butter (verschimmelte und rote Butter u. s. w.).

Die hauptsächlichsten Verfälschungen der Butter sind:

- 1. Absichtliche Erhöhung des Wasser- oder Salzgehaltes der Butter.
- 2. Ersatz des Butterfettes durch andere, minderwertige Fette tierischen oder pflanzlichen Ursprungs.
- 3. Zusätze von Konservierungsmitteln, wie Borsäure, Salicylsäure, Formalin etc.

Ein Zusatz von gewichtsvermehrenden Mineralbestandteilen oder von Mehl und dergl. dürfte im allgemeinen nur selten vorkommen; dasselbe gilt von der Verwendung giftiger Farben zum Färben der Butter.

Für das Butterschmalz kommt als Verfälschung fast ausschliesslich der Zusatz von fremden Fetten in Betracht.

Die chemische Untersuchung der Butter.

Für die chemische Untersuchung der Butter ist zunächst die richtige Probenahme

von Belang. Hierfür ist zu beachten:

1. Die Entnahme der Proben hat von seiten des beauftragten Beamten an verschiedenen Stellen des verdächtigen Vorrates zu erfolgen und zwar von der Oberfläche, vom Boden und aus der Mitte. Vortrefflich eignen sich hierzu Stechbohrer aus Stahl (etwa 56 cm lang), wie solche in Hamburg gebräuchlich sind. Die Menge der Probe soll nicht unter 100 g betragen.

- 2. Die einzelnen entnommenen Proben sind mit den Handelsbezeichnungen (z. B. Dauerhutter, Tafelbutter etc.) zu versehen.
- 3. Aufzubewahren bezw. zu versenden ist die Probe in sorgfältig gereinigten Gefässen von Porzellan, glasiertem Thon, Steingut (Salbentöpfe der Apotheker) oder von Glas, welche sofort möglichst luft- und lichtdicht, mit Pergamentpapier, Glas-, Holz- oder Korkstöpseln zu verschliessen sind. Unzulässig ist Papierumhüllung. Die Versendung geschehe ohne Verzug. Insbesondere für die Beurteilung einer Butter (überhaupt jedes Fettes) auf Grund des Säuregrades ist jede Verzögerung, ungeeignete Aufbewahrung sowie Unreinlichkeit von Belang.

Die chemische Untersuchung kann sich je nach der Fragestellung erstrecken auf:

- 1. die Ermittelung der allgemeinen Zusammensetzung der Butter,
- 2. den Nachweis fremder Fette,
- 3. " von Konservierungsmitteln,
- 4. " fremder Farbstoffe,
- 5. , der Verdorbenheit.

1. Die Ermittelung der Zusammensetzung der Butter.

Dieselbe erstreckt sich auf die Bestimmung von Wasser, Fett, Kasein, Milchzucker, unter Umständen auch Milchsäure und Salze.

a) Wasserbestimmung.

Zur Ermittelung des Wassergehaltes eignen sich vorzugsweise Vakuumapparate und der Trockenapparat von Fr. Soxhlet mit Glycerinfüllung.

- 5 g Butter, die von möglichst vielen Stellen des Stückes zu entnehmen sind, werden auf der am besten mit feingepulvertem, ausgeglühtem Bimsstein bedeckten, tarierten, flachen Schale dieses Apparates abgewogen, indem man mit einem blanken Messer, ohne Anwendung starken Druckes, dünne Scheiben vom ganzen Stück abtrennend, diese über dem Schalenrand abstreift; hierbei ist für möglichst gleichförmige Verteilung Sorge zu tragen. Nach einer Viertelstunde wird die im Trockenschrank erfolgte Gewichtsabnahme festgestellt; eine zweite und dritte Kontrolle erfolgt nach je weiteren 10 Minuten. In der Regel ist nach 25 Minuten keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken; zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da alsdann durch Oxydation des Fettes wieder Gewichtszunahme eintritt.
 - b) Bestimmung von Kasein, Milchzucker und Salzen.
- 5—10 g Butter werden in einem Becherglase unter häufigem Umschütteln etwa 6 Stunden im Trockenschranke bei 100—105° vom grössten Teile des Wassers befreit; nach dem Erkalten wird das Fett mit etwas absolutem Alkohol und Äther gelöst, der Rückstand durch ein vorher gewogenes Filter filtriert und mit Äther hinreichend nachgewaschen.

Der getrocknete und gewogene Filterinhalt ergiebt die Menge des wasserfreien Nichtfettes (Kasein + Milchzucker + Salze); er wird bei möglichst niedriger Temperatur verascht (unter Ausziehen mit Wasser S. 360) und liefert so die Menge der Salze; diese von der Gesamtmenge von Kasein + Milchzucker + Salzen abgezogen, ergeben die Menge des sogenannten "organischen Nichtfettes" (Kasein + Milchzucker).

Zur Bestimmung des Kochsalzes wird die Asche mit Wasser ausgelaugt und das vorhandene Chlor nötigenfalls in einem aliquoten Teile der Lösung gewichtsoder massanalytisch bestimmt. Aus einer zweiten, etwa gleich grossen Menge Butter wird mit Alkohol und Äther die Hauptmenge des Fettes durch Abfiltrieren durch ein schwedisches Filter von bekanntem N-Gehalt entfernt und Filter nebst Inhalt nach Kjeldahl verbrannt. Der gefundene Stickstoff minus Filter-N mit 6,37 multipliziert, ergiebt die Menge des vorhandenen Kaseins.

Den Milchzucker berechnet man meist aus der Differenz von (Kasein + + Milchzucker + Salzen) und den einzeln ermittelten Mengen von (Kasein + Salzen).

c) Die Bestimmung des Fettes.

Der Fettgehalt der Butter kann bestimmt werden:

- 1. Indirekt, durch Subtraktion des Gehaltes an (Wasser + Kasein + Milchzucker + Salzen) von 100.
 - 2. Direkt: und zwar:
- α) durch Eindampfen eines aliquoten Teiles der bei der Bestimmung von (Kasein + Milchzucker + Salzen) nach b erhaltenen, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Fettlösung;
 - 3) oder man verfährt in folgender Weise:
- $5~{\rm g}$ Butter werden in einer Porzellanschale geschmolzen und mit $20~{\rm g}$ Gips gemischt, dann $6~{\rm Stunden}$ lang bei ca. $100~{\rm e}$ getrocknet und das nach dem Erkalten erhaltene trockene Pulver mit absolutem Äther im Extraktionsapparate bis zur Erschöpfung ausgezogen.
 - d) Bestimmung des Säuregrades.
- α) Des ausgeschmolzenen Butterfettes. Für gewöhnlich begnügt man sich damit, den Säuregrad des ausgeschmolzenen Butterfettes zu bestimmen. Hierbei ist zu beachten, dass die Butter nur wenig über ihren Schmelzpunkt und nicht zu lange erwärmt werden darf. Mit dem filtrierten Fett verfährt man nach S. 206.
- $oldsymbol{eta}$) Der natürlichen Butter. Da unter Umständen ein Teil der freien Säuren im Wasser der Butter gelöst sein kann, so ist es mitunter wünschenswert, den Gehalt der natürlicheu Butter an Säuren zu bestimmen.

Man versetzt zu dem Zweck etwa 5 g der gut durchgemischten Butter mit 25 ccm Alkohol, fügt 25 ccm Äther hinzu und titriert die Emulsion unter Zusatz von Phenolphtalein als Indikator.

Der Gehalt an Säuren pflegt in Säuregraden (vergl. S. 207) ausgedrückt zu werden.

2. Der Nachweis fremder Fette in der Butter.

Für den Nachweis fremder Fette in der Butter kommen folgende Verfahren in Betracht:

- a) Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl nach S. 391.
- b) Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl nach S. 390 oder die Vereinigung dieser beiden Verfahren nach S. 392.

Die beiden Verfahren sind zur Zeit die schärfsten zur Beurteilung der Reinheit einer Butter, obschon ihre Genauigkeit dadurch eine Einbusse erleidet, dass die nach denselben für reine Kuhbutter erhaltenen Werte ziemlich weiten Schwankungen unterworfen sind. (Vergl. unter Anhaltspunkte zur Beurteilung der Butter.)

c) Nachweis des Cholesterins und Phytosterins.

Da zur Kunstbutter-Fabrikation jetzt durchweg Pflanzenöle verwendet werden, so kann zum Nachweis fremder Fette in der Naturbutter nach neueren Untersuchungen im hiesigen Laboratorium unter Umständen auch der Nachweis von Phytosterin im Fett nach S. 401 dienen.

d) I	Bestimm	ung des l	3rec	hun	gsind	lex nac	h S. 3	89 und unte	r Margarine	S. 4	18.
Als	obere	Grenze	der	für	reine	Butter	noch	zulässigen	Skalenteile	ist	an-
zusehen.											

Temp.	SkTeil	Temp.	SkTeil	Temp.	SkTeil	Temp.	SkTeil
450	41,5	400	44,2	350	47,0	300	49,8
440	42,0	390	44,8	340	47,5	29 0	50,3
430	42,6	380	45,3	330	48,1	280	50,8
420	43,1	370	45,9	320	48,6	270	51,4
410	43,7	360	46,4	31 9	49,2	26°	51,9
400	44,2	350	47,0	300	49,8	250	52, 5

Reine Kuhbutter und Margarine oder Kunstbutter unterscheiden sich im Refraktometer noch dadurch, dass die Grenzlinie für reine Butter¹) farblos erscheint, während Margarine und Kunstbutter, welche ein höheres Dispersionsvermögen als Naturbutter besitzen, eine blau gefärbte Grenzlinie zu erkennen geben.

Die Bestimmung des Brechungsindex oder der sog. Refraktometergrade lässt die Untersuchung einer grossen Zahl von Proben in kurzer Zeit zu und hat insofern namentlich für die Marktkontrolle grossen Wert, als sie leicht gestattet, verdächtige Proben von unverdächtigen zu unterscheiden (vergl. unter Margarine S. 418 u. f.).

Bei Ermittelung des Brechungsindex werden unter Anwendung des Butterrefraktometers von Zeiss alle jene Butterproben, welche eine positive (+) Differenz ergeben, also verdächtig sind, unbedingt für die exakte chemische Untersuchung auszuscheiden sein. Indes ist es ratsam, auch bei geringen negativen (—) Differenzen nicht ohne weiteres die Prüfung nach Reichert-Meissl fallen zu lassen, wie überhaupt die chemischen (a und b) und physikalischen (d) Methoden in allen irgendwie zweifelhaften Fällen gleichzeitig anzuwenden.

e) Bestimmung des specifischen Gewichtes, des Schmelzpunktes etc. (S. 386).

Die Bestimmungen können nur zur Erkennung sehr grober Fälschungen dienen, sie haben daher für die raffinierten Fälschungen der Jetztzeit keine Bedeutung.

f) Sonstige Verfahren zum Nachweis der Reinheit der Butter.

Zur Erkennung von Natur- und Kunstbutter kann unter Umständen schon das Ausschmelzen dienen. Naturbutter liefert beim Ausschmelzen ein klares, durchsichtiges, überstehendes Fett; bei der Kunstbutter ist dieses trübe. C. Bischoff hat für den Zweck eine besondere Schmelzvorrichtung angegeben.

Auf sonstige qualitative Prüfungsverfahren, die bis jetzt wenig erprobt sind oder keine Anwendung gefunden haben, will ich nur verweisen, nämlich:

Ad. Mayer, 2) die sogen. Schlämmmethode; Hager bezw. Kunstmann, 5) Verbrennen des Fettes in einem Lampendocht und Beurteilung des Geruches; J. W. Gate house, 4) Prüfung aufstearinsaures Kalium, welches in alkoholischen Lösungen unlöslich ist; C. Husson, 5)

¹⁾ Dieses gilt aber auch für sonstige reine Fette z. B. Kokosnuss-, Palmkernfett etc.

²) Milchztg. 1889, S. 281.

⁸⁾ Pharm. Centralh. 1875, No. 9.

⁴⁾ Chem. News Bd. 32, S. 297.

⁵) Zeitschr. f. anal. Chemie 1880, S. 236.

Prüfung auf Löslichkeit gegen Ätheralkohol; Horsley¹) bezw. Balard,³) Lösung der Butter in Äther und Prüfung dieser Lösung bei 20° mit Methylalkohol, wodurch Kuhbutterfett nicht, wohl aber andere Fette ausgefällt werden sollen; B. Brulle,³) Behandeln des Butterfettes: a) mit 2,5°/0 iger Silberlösung, b) mit rauchender Salpetersäure und Prüfen des erstarrten Fettes mittelst des Oleogrammeters; H. Rode wald,⁴) Nachweis der Margarine in der Butter auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung etc. etc.

8. Der Nachweis von Konservierungsmitteln.

Der Nachweis von Konservierungsmitteln geschieht unter Anwendung entsprechend geringer Mengen, wie bei Milch nach S. 366.

4. Nachweis von fremden Farbstoffen in der Butter.

Die künstliche Gelbfärbung der Butter ist ein stillschweigend geduldeter Gebrauch (oder wohl richtiger Missbrauch) geworden.

Die Anwendung giftiger Metallfarben dürfte wohl kaum vorkommen, da man eine Reihe guter und unschuldiger Färbemittel für diesen Zweck besitzt. Hat man aber dennoch hierauf Rücksicht zu nehmen, so entfernt man zunächst das Fett durch Ausziehen mit Äther und prüft den Rückstand auf Metalle nach dem üblichen Gange der Analyse. Zur Feststellung der Natur organischer Farbstoffe kann man wie folgt verfahren:

Man erwärmt 50—100 g Butter in einem Glaskolben mit 100—200 ccm Wasser bis zum Schmelzen der Butter, schüttelt dieselbe nach dem Zukorken wiederholt mit Wasser durch, filtriert und nimmt mit Teilen des Filtrats, falls dieses eine gelbe Farbe zeigt, folgende Prüfungen vor:

- a) Bewirkt ein Zusatz von Ammon oder Alkalien eine Bräunung bezw. braunrote Färbung der Flüssigkeit, so ist die Butter mit Curcuma gefärbt.
- b) Wird die Flüssigkeit auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure blau und scheiden sich auf Zusatz von Wasser schmutzig-grüne Flocken aus, so deutet das auf Orleans hin; geht dagegen die blaue Färbung bald in Lila oder ins Violettbraune über und bewirkt in einer anderen Probe Citronensäure eine grasgrüne Färbung, so ist auf Saflor zu schliessen.
- c) Entsteht auf Zusatz von Salzsäure ein krystallinischer Niederschlag unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit, so war Viktoriagelb (Dinitrokressolkalium, Safransurrogat) zugesetzt; dasselbe geht durch Schütteln der wässrigen Flüssigkeit mit Benzol in letzteres über und färbt dasselbe gelb. Tritt beim Bilden des gelben Niederschlages keine Entfärbung der Flüssigkeit ein, so ist Martiusgelb vorhanden; Zusatz von Ätznatron zu einer anderen Probe bewirkt dann einen rotbraunen Niederschlag.
- d) Bildet sich auf Zusatz von Eisenchlorid ein flockiger Niederschlag mit schwärzlich brauner Farbe, so sollen Ringelblumen, entsteht eine braunschwarze Färbung, so soll Saflor, entsteht eine dunkelbraunrote Färbung, so soll Safran verwendet sein.
 - A. R. Leeds⁵) verfährt zu dem Zweck wie folgt:

Von Butter und Kunstbutter werden 100 g in 300 ccm reinem Petroleumäther (vom specifischen Gewicht 0,638) gelöst, die Lösung mittelst eines Scheidetrichters von Wasser

¹⁾ Chem. News Bd. 30, S. 135 u. 154.

²⁾ Archiv f. Pharm. Bd. 10, S. 339.

³) Nach Compt. rendus 1893, T. CXVI, S. 1255 in Chem. Ztg., Repert. 1893, S. 166.

⁴⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1892, Bd. 40, S. 265.

b) Nach The Analyst 1887, S. 150 in Chem. Ztg., Repert. 1887, S. 188.

und Salzen getrennt und im Scheidetrichter wiederholt mit Wasser, im ganzen mit 100 ccm gewaschen. Sodann lässt man die Fettlösung im Winter in der Kälte, im Sommer in eiskaltem Wasser 15—20 Stunden stehen, wobei viel Stearin auskrystallisiert. Die hiervon abdekantierte klare Lösung wird mit 50 ccm ¹/₁₀-Normkalilösung geschüttelt, wobei die Farbstoffe dem Petroläther entzogen werden. Die wässrige Farbstofflösung trennt man von der Fettlösung und säuert sehr sorgfältig mit verdünnter Salzsäure an, bis die Lösung gegen Lackmuspapier eben sauer reagiert. Hierbei wird der Farbstoff (zugleich mit sehr wenig Fettsäure) abgeschieden. Man filtriert ihn durch ein tariertes Filter und wäscht mit kaltem Wasser. Zu beachten ist, dass die Lösung der Fette in Petroleumäther stets eine hellgelbe Farbe hat, die indes von den Fetten und Ölen selbst herrührt.

Leeds giebt für die Erkennung der einzelnen Farbstoffe folgende Tabelle:

<u> </u>		8			
Farbstoff	Konz. H ₂ SO ₄	Konz. HNO ₈	H ₂ SO ₄ + H NO ₈	Konz. HCl	
Anatto	indigblau, geht in violett über	blau, wird beim Stehen farblos	blau, wird beim Stehen farblos	keine Verände- rung, nur leicht schmutzig-gelb oder braun.	
Anatto + entfärbte Butter	blau, wird grün und allmählich violett	blau, durch grün und gebleicht	entfärbt	keine Verände- rung, nur leicht schmutzig-gelb.	
Curcuma	rein violett	violett	violett violett		
Curcuma + entfärbte Butter	violett bis purpur	violett bis rötlich-violett	violett bis rötlich-violett	sehr schön violett.	
Safran	violett bis kobalt- blau, wird rötlich- braun	hellblau, wird hellrötlich-braun	hellblau, wird hellrötlich- braun	gelb, wird schmutzig-gelb.	
Safran + ent- färbte Butter	dunkelblau, wird schnell rötlich- braun	blau, durch grün in braun	blau, wird schnell purpur	gelb, wird schmutzig-gelb.	
Mohrrübe	umbrabraun	entfärbt	giebt NO ₂ - Dämpfe und Geruch nach verbranntem Zucker	nicht entfärbt.	
Mohrrübe + entfärbte Butter	rötlich-braun bis purpur, ähnlich Curcuma	gelb und entfärbt	gelb und entfärbt	leicht braun.	
Ringelblume	dunkel-violett- grün, bleibend	blau, geht augen- blicklich in schmutzig-gelb- grün über	grün	grün bis gelblich- grün.	
Saflorgelb	hellbraun	teilweise entfärbt	entfärbt	keine Veränderung.	
Anilingelb	gelb	gelb	gelb	gelb.	
Martiusgelb	blassgelb	gelb, rötliche Fällung	gelb	gelbe Fällung, verpufft beim Be- handeln mit NH ₃ und Glühen.	
Viktoriagelb	teilweise entfärbt	teilweise entfärbt	teilweise entfärbt	die Farbe kehrt wieder beim Neu- tralisieren mit NH ₈ .	

Die Farbstoffe werden sämtlich in alkoholischer Lösung angewendet. Von den Lösungen und den Reagentien dienen je 2 oder 3 Tropfen. Ammoniak wird durch Curcuma rötlich-braun, und beim Vertreiben des Ammoniaks kehrt die ursprüngliche Farbe wieder.

Stebbins¹) schmilzt 50 g des filtrierten Fettes in einem engen Becherglase auf dem Wasserbade, rührt 5—10 g fein gepulverte Walkerde (weissen Bolus) ein und lässt nach 3 Minuten langem Durchrühren auf dem Wasserbade absitzen. Man giesst möglichst viel Fett ab, giebt 20 ccm Benzol zu, rührt durch, lässt absitzen, giesst das Benzol auf ein Filter ab und wiederholt das Auswaschen mit Benzol, bis alles Fett entfernt ist. Das Filter wird mit Benzol gewaschen und die Filtrate vereinigt. In denselben ist das Karotin enthalten, auf welches nach vorstehender Tabelle geprüft wird. Die Walkerde wird auf dem Wasserbade von Benzol befreit, 3 mal mit ca. 20 ccm 94 % igem Alkohol ausgekocht, die Auszüge in einer tarierten Schale verdampft, der Rückstand bei 100 getrocknet und gewogen, bezw. nach vorstehend angegebenen Reaktionen auf die Natur des Farbstoffes geprüft.

5. Nachweis von Getreidemehl, Kartoffelbrei etc.

Vereinzelt hat man Butter mit Mehl von Getreide, Kartoffelbrei oder zerriebenem weissem Käse verfälscht.

Diese Zusätze ergeben sich leicht durch Auflösen der Butter in Alkohol-Äther, wobei diese Zusätze ungelöst zurückbleiben und durch Sammeln auf einem gewogenen und getrockneten Filter der Menge nach bestimmt werden können. Man überzeugt sich ferner durch eine mikroskopische Untersuchung von der Art des Rückstandes und ermittelt den Stärkegehalt, bezw. den des Stickstoffs (bei Käsezusatz) in üblicher Weise quantitativ.

6. Nachweis der Verdorbenheit einer Butter.

Die Verdorbenheit einer Butter wird ausser durch Geschmack aus dem Säuregrad (Ranzigkeit) nach S. 206 und durch eine mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung der Butter nachgewiesen.

Schimmelige Butter ist stets mikroskopisch zu untersuchen. Am besten eignet sich hierzu der nach dem Schmelzen und Filtrieren bleibende Rückstand. Zu beachten ist, ob die Schimmelvegetation bloss an der Oberfläche vorkommt, oder ob schon das Innere der Butter davon ergriffen ist.

Rote Butter, wie solche wiederholt beobachtet wurde, wäre auf die Gegenwart von Rosahefe zu prüfen. Auch grüne, Algen enthaltende Butter wurde schon beobachtet. Für die bakteriologisch-hygienische Prüfung der Butter (Nachweis von Krankheitskeimen und Butterfehlern, soweit sie Bakterien ihre Entstehung verdanken) sind die in den bakteriologischen Lehrbüchern angegebenen Verfahren massgebend. Auch muss diese Prüfung durch einen Bakteriologen von Fach ausgeführt werden.

7. Anhaltspunkte für die Beurteilung von Butter und Butterschmals.

Für die Beurteilung von Butter und Butterschmalz gelten folgende Anhaltspunkte:

1. Zusammensetzung der Butter: Marktfähige Butter soll nicht über $16\,^0/_0$ Wasser und mindestens $80\,^0/_0$ Milchfett enthalten. Der Gehalt an Kochsalz soll $2\,^0/_0$ nicht übersteigen.

¹⁾ Amerik. Chem. Soc. 9, 41.

Butter mit geringerem Fett- und höherem Kochsalzgehalt ist vom Verkehr auszuschliessen; mineralische Beimengungen ausser Kochsalz und solche von Mehl, Kartoffelbrei, Käsemasse und dergl. sind als Verfälschungen zu beanstanden.

2. Nachweis fremder Fette. (Zusatz von Margarine zur Butter.) Der Zusatz fremder Fette zur Butter oder zum Butterschmalz ist als Verfälschung zu beanstanden.

Wie schon oben hervorgehoben wurde, sind für die Beurteilung des Butterfettes auf Reinheit vorwiegend die Zahlen der Reichert-Meissl'schen und Köttstorfer'schen Methoden massgebend. Es beträgt im allgemeinen bei reinem Butterfett die Reichert-Meissl'sche Zahl 26-32 ccm, die Köttstorfer'sche Verseifungszahl 222 bis 232 mg.

Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass von diesen Werten mitunter Abweichungen vorkommen, welche durch verschiedene Umstände bedingt sein können, nämlich:

- a) Durch die Ausführung der Methode selbst. Bekanntlich liefert das Reichert-Meissl'sche Verfahren nicht die sämtlichen füchtigen Fettsäuren, einerseits weil nicht alle überdestillieren, andererseits sich ein Teil derselben während der Destillation zersetzt; auch sind noch sonstige Fehlerquellen gegeben. Es ist daher notwendig, dass von den Analytikern das Verfahren stets genau in völlig gleichmässiger Weise angewendet wird, und gilt die oben S. 391 beschriebene Ausführung zur Zeit als die genaueste.
- b) Von der Individualität und Rasse der Kühe, von der Laktationsperiode im Anfange der Laktation pflegt das Milchfett reicher an flüchtigen Fettsäuren zu sein als später und besonders vom Futter; so kann nach reichlicher Fütterung von Maiskeimkuchen oder Maisschlempe, von Trebern, Palmkernmehl und Leinkuchen etc. der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren stark heruntergehen. Letzteres kann um so weniger verwundern, als nachgewiesen ist, dass entweder die Fette mancher Futtermittel als solche, so des Palmkernmehles nach G. Klien, ') des Erdnuss-, Raps- und Kokoskuchens nach R. Heinrich, ') des Baumwollsaatkuchens nach Harrington und Wiley, ') in die Milch übergehen, oder, was nach Fr. Soxhlet' ebenso wahrscheinlich ist, dass reichliches Futterfett imstande ist, Körperfett (Talgfett) zu verdrängen und in die Milch überzuführen, so dass es möglich sein soll, durch reichliche Fütterung von leicht verdaulichem Fett die Zusammensetzung des Butterfettes dem des Talges zu nähern.

In der That sind von verschiedenen Seiten sehr niedrige Reichert-Meissl'sche Zahlen beobachtet worden, welche auf eine oder andere der genannten Ursachen zurückgeführt werden müssen. So fand:

- H. A. Allen 5) in 4 Butterproben 22,05-22,69;
- P. Vieth 6) in 3 von 97 Proben 20,4-21,4;
- Spallanzani⁷) für italienische Butter unter 70 Proben als niedrigste Zahl 20,6, für andere italienische Butter als niedrigste Zahl 20—23,6 in 4 Fällen;
- Ad. Mayer⁸) bei Fütterung von Sauerfutter und Leinkuchen, allerdings für eine einzelne Kuh, bis herab zu 20,2, in einer anderen Versuchsreihe mit einer einzelnen Kuh bei verschiedener Fütterung 13,4—24,9;

¹⁾ Chem. Zeitung 1889, Bd. 13, S. 1287.

²) Milchztg. 1891, S. 911.

⁸) Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, S. 731.

⁴⁾ Wochenschr. d. landw. Vereins in Bayern 1896, S. 717.

⁵) Chem. Centralbl. 1889, 1. Bd., S. 489.

⁶⁾ Milchztg. 1889, S. 541.

⁷⁾ Ebendort 1889, S. 607.

⁸⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1888, Bd. 35, S. 261, und 1892, Bd. 41, S. 15.

- A. J. Swaving¹) in 178 Proben von verschiedenen Kühen in 9 verschiedenen Gegenden Hollands 19,0—25,9 als niedrigste Reichert-Meissl'sche Zahl und will 19,0 als unterste zulässige Zahl selbst für Mischbutter gelten lassen;
- Schrodt und Henzold?) bei einer Angler Kuh am Schlusse der Laktation als niedrigste Zahl bis zu 21,7, Winter- oder Sommerfütterung (Weidegang) war auf das Sinken mit der Entfernung in der Laktation ohne Einfluss, in Mischbutter von 10 Kühen sank die Zahl auf 23,6;
- W. Karsch⁵) für 4 Kühe bei Weidegang 19,8—22,6, bei Einführung der Stallfütterung stieg die Zahl auf 25,7, bei Kühen eines anderen Stalles bei Schlempefütterung 24,1, für 2 Proben ostfriesischer Butter 22,3 und 22,4;
- R. Sendtner 4) für Mischbutter von 133 Kühen bei Fütterung von Maisstärkefabrik-Abfällen bis herab zu 17,6 Reichert-Meissl'sche Zahl, bis herab zu 207,1 Köttstorfer'sche Zahl, bei 45,7 Jodzahl und 46,8 Mallenkung im Refraktometer bei 40 M.
- c) Von der Art der Zubereitung. Die durch Centrifugieren gewonnene Butter (mit kleineren Fettkügelchen) soll nach Spallanzani mehr flüchtige Fettsäuren enthalten, als die durch Entrahmen in Satten gewonnene Butter (mit grossen Fettkügelchen).
- d) Von der Länge und Art der Aufbewahrung der Butter. Bei Aufbewahrung der Butter in luftdicht verschlossenen Gefässen bei 12—15° und dem Lichte ausgesetzt, vermehrt sich der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, während bei Aufbewahrung an der Luft, d. h. bei Luftzutritt, eine Abnahme statthat.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit denen R. Wollny's, sowie von C. Virchow, b) welch letzterer angiebt, dass die Triglyceride der flüchtigen Fettsäuren mit der Zeit der Aufbewahrung durch Pilze eine Zersetzung und einen Verlust an flüchtigen Fettsäuren erleiden, während in demselben Masse die Ranzigkeit der Butter zunimmt, so dass hochranzige Butter den Charakter einer Mischbutter (Kunstbutter) annimmt, während hohe Ranzigkeit in Wirklichkeit als Kriterium einer Naturbutter angesehen werden kann.

Auch O. Schweissinger⁶) und P. Corbetta⁷) beobachteten eine Abnahme der Reichert-Meissl'schen Zahl mit zunehmender Ranzigkeit, wenn auch nur in geringem Grade, während Besana, E. v. Raumer⁸) u. A. eine solche Beziehung nicht finden konnten.

e) Ausser diesen Umständen müssen bei Beurteilung einer etwaigen abnormen Reichert-Meissl'schen Zahl örtliche Verhältnisse mit in Betracht gezogen werden.

In Norddeutschland z. B. herrscht der Handel mit frischer Butter d. h. Streichbutter vor, in Süddeutschland dagegen, besonders in Bayern, bleibt der Handel mit frischer Butter hinter jener mit ausgelassener Butter, d. h. Rindsschmalz, zurück.

Die häufigste Verfälschungsart der Butter besteht in der Vermischung mit Margarine; diese bereitet aber für die Streichbutter verhältnismässig grosse Schwierigkeiten und erfordert meist maschinelle Einrichtungen, während die Verfälschung von Butter schmalz mit fremden Fetten (wie sie in Süddeutschland häufig ist) viel leichter ausgeführt werden kann.

Da ferner der Inhalt der Butterschmalzgebinde, wie sie in Süddeutschland im Handel sind, stets das Butterfett einer grossen Anzahl von Kühen, in der Regel aufgekauft aus verschiedenen Stallungen und oft auch zu verschiedeneu Zeiten, repräsentieren,

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen 1891, Bd. 39, S. 127.

^{*)} Ebendort 1891, Bd. 38, S. 349.

³⁾ Milchztg. 1896, No. 52.

¹⁾ Forschungen über Lebensmittel etc. 1895, 2. Bd., S. 339.

⁵⁾ Repertorium f. anal. Chemie 1886, S. 489.

⁹⁾ Pharm. Centralh. N. F. 1887, S. 244.

⁷⁾ Chem. Zeitung 1890, S. 406.

⁸) Forschungen über Lebensmittel etc. 1894, 1. Bd., S. 23.

so erscheint es nicht thunlich, für die Beurteilung der Reinheit Ausnahmefälle heranzuziehen, wie solche im Butterfett einzelner Versuchskühe oder bei Anwendung abnormen Futters beobachtet worden sind.

Es liegt daher für "Butterschmalz" oder "Rindsschmalz" im allgemeinen weniger Grund vor, die untere Grenze der Reichert-Meissl'schen Zahl von 26 zu verlassen, als für frische bezw. für Streichbutter.

Alle diese Umstände und Verhältnisse aber hat der Sachverständige zu erwägen, bevor er auf Grund einer abnorm niedrigen Reichert-Meisslschen Zahl ohne weiteres auf eine Verfälschung erkennt.

Auch empfiehlt sich in allen irgendwie zweifelhaften Fällen, in denen sich die Herkunft der Butter aus einer bestimmten Wirtschaft nachweisen lässt, wie bei Milch, so auch hier die Stallprobe eintreten zu lassen und alle dort angegebenen Gesichtspunkte zu berücksichtigen.

- 3. Zusätze von chemischen Konservierungsmitteln ausser Kochsalz sind unstatthaft.
- 4. Die künstliche Färbung der Butter ist, auch wenn sie mit unschädlichen Farbstoffen geschieht, wohl als Unsitte zu rügen, indessen wird man, da sie einmal gebräuchlich ist, kaum dagegen einschreiten können. Gleichwohl kann es Fälle geben, wo auch die künstliche Färbung mit unschädlichen Farbstoffen als Fälschung aufzufassen sein wird, nämlich da, wo beispielsweise garantiert frische Grasbutter durch alte, künstliche gefärbte Winterbutter ersetzt wurde; freilich wird hier die Feststellung der künstlichen Färbung allein für den Sachverständigen nicht massgebend sein, vielmehr werden auch noch andere Prüfungsmethoden (Säuregrad) herangezogen werden müssen.

Färbung mit schädlichen Farbstoffen ist selbstverständlich unzulässig.

5. Der Säuregrad feiner Tafelbutter hält sich unter 5 0 und soll 80 nicht überschreiten. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, dass Butter mit höherem Gehalt an freien Fettsäuren verdorben ist, denn solche lässt sich sehr wohl zum Kochen verwenden. Auf Grund des Säuregrades allein kann eine Butter, bezw. ein Butterschmalz nicht als verdorben erklärt werden, solange nicht eine schädliche physiologische Wirkung der freien Fettsäuren in nicht ranzigem Butterfett nachgewiesen ist.

Als verdorben zu beanstanden ist talgige Butter, ranzige, grabelnde, verschimmelte, ölige, bittere, wie überhaupt Butter, welche ekelerregendes Aussehen, ekelerregenden Geschmack oder Geruch besitzt.

Margarine.

Margarine sind (nach dem Gesetz) diejenigen der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich der Milchentstammt.

- a) Als Fettmasse finden vorwiegend folgende Fette Verwendung:
- 1. Oleomargarin, das ist der vom grössten Teile des Stearins befreite Rindstalg;
- 2. Neutral-lard, das ist Neutralschmalz, gereinigtes Schweineschmalz, gewonnen aus dem Netz- und Gekrösefett des Schweines:
- Baumwollesamenöl (Cottonöl) oder der feste Anteil desselben, das Baumwollesamenstearin (Cottonstearin);
- 4. Sesamöl;
- 5. Erdnussöl (Arachisöl).

Seltener finden auch andere Fette: Palmkernöl, Palmöl, Kokosöl und dergl. Verwendung.

Vielfach umgeht man aber die Herstellung des Oleomargarins aus Talg vollständig und verwendet diesen mit entsprechenden Zusätzen von flüssigen Ölen direkt zur Herstellung der Margarine. Die Zusammensetzung der Margarine (Gehalt an Wasser, Fett, Salzen etc.) ist im allgemeinen dieselbe wie die der Kuhbutter. Jedoch unterscheidet sich das Fett der Margarine von dem Butterfett unter anderem wesentlich dadurch, dass demselben der hohe Gehalt des Butterfettes an löslichen flüchtigen Fettsäuren fehlt.

Die Veränderungen, welche die Margarine und Schmelzmargarine durch mangelhafte Zubereitung, Aufbewahrung und dergl. erleiden kann, sind denen der Butter und des Butterschmalzes ähnlich.

b) Verfälschungen der Margarine und Gesichtspunkte für die chemische Untersuchung.

Die Verfälschungen der Margarine und die Gesichtspunkte für die chemische Untersuchung sind wesentlich nur dadurch von denen der Butter verschieden, dass bei der Margarine der Hauptpunkt der Butterfälschung, nämlich der Zusatz fremder minderwertiger Fette, kaum in Betracht kommen kann, dagegen muss aber die Margarine den Bestimmungen des § 3 des Reichsgesetzes vom 15. Juni 1897 genügen, wonach ein Vermischen von Butter mit Margarine verboten ist und in der Margarine nur so viel Butterfett enthalten sein darf, als durch die Verwendung von 100 Gewichtsteilen Milch oder einer dementsprechenden Menge Rahm auf 100 Teile der nicht der Milch entstammenden Fette bei der Herstellung herrührt.

Ferner kann eine Verfälschung der Margarine darin bestehen, dass zur Herstellung derselben verdorbenes Fett (z. B. aus Abdeckereien) oder Fett, welches von krepierten oder in Agonie getöteten oder mit Infektions- oder toxischen Krankheiten behafteten Tieren stammt, verwendet wird. Diese Art von Verfälschungen kann nur durch eine strenge Kontrolle der Margarinefabriken selbst verhütet werden.

c) Die chemischen Untersuchungsmethoden für Margarine sind die gleichen wie für Butter (vergl. S. 387—411), doch ist bei Margarine vielfach eine Bestimmung der Jodzahl und der Verseifungszahl unbedingt erforderlich.

Hierzu gesellt sich der Nachweis der latenten Färbung, die nach dem Beschluss des Bundesrates vom 25. Juni 1897 durch das zuerst von H. Bremer 1) vorgeschlagene Sesamöl erfolgen soll, und zwar in der Weise, dass bei Margarine in 100 Gewichtsteilen der angewendeten Fette und Öle mindestens 10 Gewichtsteile, bei Margarinekäse mindestens 5 Gewichtsteile Sesamöl vorhanden sind.

Das zuzusetzende Sesamöl muss nach der Vorschrift vom 4. Juli 1897 folgende Reaktion zeigen:

Wird ein Gemisch von 0,5 Raumteilen Sesamöl und 99,5 Raumteilen Baumwollsamenöl oder Erdnussöl mit 100 Raumteilen rauchender Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 und einigen Tropfen einer $2^{0}/_{0}$ igen alkoholischen Lösung von Furfurol geschüttelt, so muss die unter der Ölschicht sich absetzende Salzsäure eine deutliche Rotfärbung annehmen.

Das zu dieser Reaktion dienende Furfurol muss farblos sein.

Für die Prüfung von Margarine und Margarinekäse, sowie von Butter und Käse im Sinne des § 8 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 gilt folgende Verordnung des Reichskanzlers vom 27. August 1897:

A. Anweisung zur Prüfung von Margarine und Margarinekäse auf den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl.

I. Prüfung von Margarine.

20—30 g der zu prüfenden Margarine werden in einem Probierröhrchen durch Einstellen in Wasser von 50—80° geschmolzen. Nachdem sich das Wasser am Boden des

¹) Milchztg. 1897, S. 210.

Gläschens abgesetzt hat, giesst man das darüber stehende Fett auf ein trockenes Filter und sammelt das abfliessende klare Fett in einem reinen und trockenen kleinen Probierröhrchen. 10 ccm des filtrierten, geschmolzenen Fettes werden in einem kleinen cylindrischen Scheidetrichter mit 10 ccm Salzsäure von 1,125 specifischem Gewicht etwa eine halbe Minute geschüttelt.

a) Ist nach dem Absetzen der Flüssigkeiten die untere Salzsäureschicht nicht rot gefärbt, so lässt man die Salzsäure durch den durchbohrten Hahn des Scheidetrichters abfliessen, giesst 5 ccm des in dem Scheidetrichter enthaltenen Fettes in einen kleinen eingeteilten Glascylinder, setzt 0,1 ccm einer alkoholischen Furfurollösung und 10 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 zu, schüttelt den Inhalt des Cylinders eine halbe Minute kräftig durch und lässt kurze Zeit stehen. Enthält die Margarine den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl, so ist die am Boden des Cylinders sich abscheidende Salzsäure stark rot gefärbt. Tritt die rote Reaktion nur schwach oder gar nicht ein, so ist die Margarine zu beanstanden und einem geprüften Nahrungsmittel-Chemiker zur näheren Untersuchung zu übergeben.

Die zu diesen Versuchen erforderliche alkoholische Furfurollösung wird durch Auflösen von 1 Raumteil farblosem Furfurol in 100 Raumteilen absolutem Alkohol erhalten.

b) Ist nach dem Absetzen der Flüssigkeiten die untere Salzsäureschicht rot gefärbt, so lässt man die Salzsäure absliessen, fügt zu dem in dem Scheidetrichter enthaltenen geschmolzenen Fett nochmals 10 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,125 und schüttelt eine halbe Minute. Ist die sich abscheidende Salzsäure noch rot gefärbt, so lässt man sie absliessen und wiederholt die Behandlung des Fettes mit Salzsäure, bis letztere nicht mehr rot gefärbt wird; meist tritt dies nach zwei- bis dreimaligem Schütteln ein. Man lässt alsdann die Salzsäure absliessen, giebt 5 ccm des in dem Scheidetrichter enthaltenen Fettes in einen kleinen eingeteilten Glascylinder und verfährt weiter, wie unter a angegeben ist. 1)

II. Prüfung von Käse. (Vergl. S. 421.)

B. Anweisung zur Prüfung von Butter und Käse mit dem Butter-Refraktometer von Karl Zeiss in Jena.

I. Prüfung von Butter.

Das Butter-Refraktometer ist ein Apparat, der gestattet, das Brechungsvermögen geschmolzener Fette zu bestimmen. Seine wesentlichen Teile sind 2 Glasprismen, die in zwei Metallgehäusen enthalten sind. Je eine Fläche der beiden Glasprismen liegt frei. Das Gehäuse ist um eine Achse drehbar, so dass die beiden freien Glasflächen der Prismen aufeinander gelegt und voneinander entfernt werden können. Die beiden Metallgehäuse sind hohl; lässt man warmes Wasser hindurchfliessen, so werden die Glasprismen erwärmt. An das Gehäuse ist eine Metallhülse für ein Thermometer angesetzt, dessen Quecksilbergefäss bis an das Gehäuse reicht. Ferner sind vorhanden: ein Fernrohr, in dem eine von 0-100 eingeteilte Skala angebracht ist; ein Quecksilberspiegel, mit Hilfe dessen die Prismen und die Skala erleuchtet werden.

Zur Erzeugung des für die Butterprüfung erforderlichen warmen Wassers dient eine beigegebene Heizvorrichtung. Der einfache Heizkessel ist mit einem gewöhnlichen Thermometer und einem sog. Thermoregulator mit Glasbrenner versehen. Der Rohrstutzen steht durch einen Gummischlauch mit einem 1/2—1 m höher stehenden Gefäss mit kaltem Wasser (z. B. einer Glasflasche) in Verbindung; der Gummischlauch trägt einen Schraubenquetschhahn. Vor Anheizung des Kessels lässt man ihn durch Öffnen des Quetschhahnes voll Wasser fliessen, schliesst dann den Quetschhahn, verbindet das

¹) Diese Vorbehandlung mit Salzsäure ist vorgeschrieben, weil die Margarine mit einem Farbstoffe (Azokörper etc.) gefärbt sein kann, der sich schon auf Zusatz von Salzsäure allein rot färbt, aber durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure entfernt werden kann.

Schlauchstück mit der Gasleitung und entsündet die Flamme. Durch Drehen an der Schraube reguliert man den Gaszufluss zu dem Brenner ein für allemal in der Weise, dass die Temperatur des Wassers in dem Kessel etwa 40° beträgt. Falls eine Gasleitung nicht zur Verfügung steht, behilft man sich in der Weise, dass man das hochstehende Gefäss mit Wasser von etwa 45° füllt, dasselbe durch einen Schlauch unmittelbar mit dem Schlauchstück des Refraktometers verbindet und das warme Wasser durch das Prismengehäuse fliessen lässt. Wenn die Temperatur des Wassers in dem hochstehenden Gefäss bis auf 35° gesunken ist, muss es wieder auf die Temperatur von 45° gebracht werden.

Das dem Refraktometer beigegebene, bei der Butterprüfung zu verwendende Thermometer ist kein gewöhnliches, die Wärmegrade anzeigendes Thermometer, sondern es hat eine besondere, eigens für die Butterprüfung eingerichtete Einteilung. An Stelle der Wärmegrade sind nämlich diejenigen höchsten Refraktometerzahlen aufgezeichnet, welche normales Butterfett erfahrungsgemäss bei den betreffenden Temperaturen zeigt. Der höchste Wert für die Refraktometerzahl normaler Butter beträgt z. B. 47 Skalenteile bei 35°: demgemäss ist an dem Punkte des Thermometers, welcher der Temperatur 35° entspricht, die Zahl 47 aufzutragen. Da die Refraktometerzahlen des Butterfettes bei steigender Temperatur kleiner werden, so nehmen die Gradzahlen des Thermometers im Gegensatze zu den gewöhnlichen Thermometern von oben nach unten zu.

a) Aufstellung des Refraktometere und Verbindung mit der Heizvorrichtung.

Man hebt das Instrument aus dem zugehörigen Kasten heraus, wobei man nicht das Fernrohr, sondern die Fussplatte anfasst, und stellt es so auf, dass man bequem in das Fernrohr hineinschauen kann. Zur Beleuchtung dient das durch das Fenster einfallende Tageslicht oder das Licht einer Lampe.

Fig. 160. Wollnys Refraktometer. Offen.

Fig. 161. Wollnys Refraktometer. Geschlossen.

Man verbindet das an dem Prismengehäuse des Refraktometers angebrachte Schlauchstück mit dem Rohrstutzen des Heizkessels; gleichzeitig schiebt man über das an der Metallhülse des Refraktometers angebrachte Schlauchstück einen Gummischlauch, den man au einem tiefer stehenden leeren Gefässe oder einem Wasserablaufbecken leitet. Man öffnet hierauf den Schraubenquetschhahn und lässt aus dem Gefässe Wasser in den Heizkessel fliessen. Dadurch wird warmes Wasser durch den Rohrstutzen und mittelst des Gummischlauches durch das Schlauchstück in das Prismengehäuse, von hier aus durch den Schlauch nach dem Prismengehäuse gedrängt und fliesst durch die Metallhülse des Thermometers, den Stutzen und den daran angebrachten Schlauch ab. Die beiden Glasprismen und das Quecksilbergefäss des Thermometers werden durch das warme Wasser erwärmt.

Durch geeignete Stellung des Quetschhahnes regelt man den Wasserzufluss zu dem Heizkessel so, dass das austretende Wasser nur in schwachem Strahl ausfliesst.

b) Herstellung von klarem Butterfett und Aufbringen desselben auf die Prismenfläche.

Handelt es sich um die Prüfung grösserer Gebinde von Butter, so entnimmt man mit Hilfe eines Butterstechers aus Stahl eine Durchschnittsprobe der Butter, indem man den Stecher senkrecht zur Oberfläche des Gebindes möglichst tief einbohrt und ihn dann unter mässigem Drehen wieder herauszieht. Von dem so erhaltenen cylindrischen Butterstück werden aus dem unteren, mittleren und oberen Teil je etwa 5 g entnommen und diese Mengen vereinigt. Von kleineren Butterstücken nimmt man mit einem geeigneten Gerät (Messer, Löffel oder dergl.) 10—15 g ab. Die Proben werden in Probierröhrchen durch Einstellen in Wasser von 50—80° geschmolzen. Nachdem sich das Wasser am Boden des Gläschens abgesetzt hat, giesst man das darüber stehende Butterfett auf ein kleines trockenes Papierfilter und sammelt das abfliessende klare Butterfett in einem reinen und trockenen Probierröhrchen.

Alsdann öffnet man das Prismengehäuse des Refraktometers, indem man den Stift nach Art eines Uhrzeigers etwa eine halbe Umdrehung um seine Achse dreht, bis Anschlag erfolgt, dann lässt sich die eine Hälfte des Gehäuses zur Seite legen. Die Stütze hält das Metallgehäuse in einer bestimmten Lage fest. Man richtet das Instrument mit der linken Hand soweit auf, dass die freiliegende Fläche des Glasprismas annähernd horizontal liegt, bringt mit Hilfe eines kleinen Glasstabes drei Tropfen des filtrierten Butterfettes auf die Prismenfläche, verteilt das geschmolzene Fett mit dem Glasstäbehen so, dass die ganze Glasfläche davon benetzt ist, und schliesst dann das Prismengehäuse wieder. Man drückt zu dem Zwecke den einen Teil an den anderen an und führt den Stift durch Drehung nach links wieder in seine anfängliche Lage zurück; dadurch wird der eine Teil am Zurückfallen verhindert und zugleich ein dichtes Aufeinanderlegen der beiden Prismenflächen bewirkt. Das Instrument stellt man dann wieder auf seine Bodenplatte.

c) Ablesung der Refraktometerzahl.

Solange der Zwischenraum zwischen den in dem Refraktometer angebrachten Glasprismen mit Luft gefüllt, also nach dem üblichen Sprachgebrauch leer ist, bleibt das Gesichtsfeld dunkel und die Skala des Instruments unsichtbar. Sobald man zwischen die Prismenoberflächen Öl oder ein geschmolzenes Fett bringt, wird die Skala sichtbar; das Gesichtsfeld erscheint in zwei Teile geteilt, einen links gelegenen hell erleuchteten und einen rechts gelegenen dunklen Teil. Beide Teile des Gesichtsfeldes sind durch eine gerade Grenzlinie getrennt, die senkrecht auf der Skala steht. Man giebt dem Spiegel des Instrumentes eine solche Stellung, dass die Grenzlinie deutlich zu sehen ist, wobei nötigenfalls der ganze Apparat etwas verschoben oder gedreht werden muss. Ferner stellt man den oberen ausziehbaren Teil des Fernrohrs so ein, dass man die Skala scharf sieht.

Nach dem Aufbringen des geschmolzenen Butterfettes auf die Prismenfläche wartet man etwa 3 Minuten und liest dann in dem Fernrohr ab, an welchem Teilstriche der Skala die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Teil des Gesichtsfeldes liegt; liegt sie zwischen zwei Teilstrichen, so werden die Bruchteile durch Abschätzen ermittelt. Sofort hinterher liest man das besondere Thermometer des Instrumentes ab.

Ist die abgelesene Zahl der Skalenteile im Fernrohre ebenso gross oder kleiner als die an dem Thermometer abgelesene Zahl der Teilstriche, so ist die Butter nicht zu beanstanden.

Ist die in dem Fernrohre abgelesene Zahl der Skalenteile grösser als die au dem Thermometer abgelesene Zahl der Teilstriche, so ist die Butter als der Verfälschung mit fremden Fetten verdächtig anzusehen und einem geprüften Nahrungsmittel-Chemiker zur eingehenden Untersuchung zu überweisen.

Bezüglich der Entnahme und Versendung der Butterproben sind in diesem Falle die hierüber erlassenen Vorschriften zu beachten.

d) Reinigung des Refraktometers.

Nach jedem Versuche müssen die Oberflächen der Prismen und deren Metallfassung sorgfältig von dem Fett gereinigt werden. Dies geschieht durch Abreiben mit weicher Leinwand, wenn nötig unter Benutzung von etwas Äther.

e) Prüfung, der Refraktometerskala auf richtige Einstellung.

Vor dem erstmaligen Gebrauch und späterhin von Zeit zu Zeit ist das Refraktometer daraufhin zu prüfen, ob nicht eine Verschiebung der Skala stattgefunden hat. Hierzu bedient man sich der dem Apparate beigegebenen Normalflüssigkeit. 1) Man schraubt das zweite zu dem Refraktometer gehörige gewöhnliche Thermometer auf, lässt Wasser von Zimmertemperatur durch das Prismengehäuse fliessen (man heizt also in diesem Falle die Heizvorrichtung nicht an), bestimmt in der vorher beschriebenen Weise die Refraktometerzahl der Normalflüssigkeit und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab. Wenn die Skala richtig justiert ist, muss die Normalflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen folgende Refraktometerzahlen zeigen:

Bei einer Temperatur von	Skalenteile	Bei einer Temperatur von	Skalenteile
25 ° 24 ° 22 ° 22 ° 21 ° 20 ° 19 ° 18 ° 17 °	71,2 71,8 72,4 73,0 73,6 74,3 74,9 75,5	16° 15° 14° 13° 12° 11° 10° 9°	76,7 77,3 77,9 78,6 79,2 79,8 80,4 81,0 81,6

Weicht die Refraktometerzahl bei der Versuchstemperatur um ¹/₄ Teilstrich oder mehr von der in der Tabelle angegebenen Zahl ab, so ist das Instrument einem geprüften Nahrungsmittel-Chemiker zur Richtigstellung zu übergeben. Nach der Rückgabe ist das Refraktometer aufs neue in der angegebenen Weise zu prüfen.

II. Prüfung von Käse.

a) Probeentnahme und Vorbereitung der Käseproben.

Der zur Untersuchung gelangende Teil des Käses darf nicht nur der Rindenschicht oder dem inneren Teile entstammen, sondern muss einer Durchschnittsprobe entsprecheu. Bei grossen Käsen nimmt man mit Hilfe des Käsestechers senkrecht zur Oberfläche ein cylindrisches Stück; kleine Käse werden ganz in Arbeit genommen. Harte Käse werden vor der Untersuchung auf einem Reibeisen zerkleinert; weiche Käse werden in einer Reibschale mit einer Reibekeule zu einer gleichmässigen Masse verarbeitet.

b) Ausführung der Prüfung.

1. Abscheidung des Fettes aus dem Käse.

 $100~{\rm g}$ Käsemasse werden im Trockenschranke auf $80-90^{\rm o}$ erwärmt. Nach einiger Zeit schmilzt das Käsefett ab; es wird abgegossen und durch ein trockenes Filter filtriert.

2. Prüfung des Käsefettes.

Die Prüfung des Käsefettes erfolgt in derselben Weise wie die des ausgeschmolzenen, klaren Butterfettes (vergl. A S. 417 und B S. 418). Auch die Beurteilung des Untersuchungsergebnisses ist die gleiche.

¹⁾ Dieselbe ist von der Firma Karl Zeiss in Jena zu beziehen.

Anhaltspunkte für die Beurteilung der Margarine.

1. Die Anhaltspunkte für die Beurteilung der Butter gelten mit Ausnahme derer für den Nachweis fremder Fette in der Butter sinngemäss auch für die Margarine.

2. Um zu erkennen, ob eine Margarine den Bestimmungen des § 3 des Beichsgesetzes vom 15. Juni 1897 entspricht, muss man folgendes berücksichtigen. 1)

Mit der Bestimmung, dass ein Zusatz von so viel Butterfett gestattet ist, als bei der Herstellung der Margarine von der Verwendung von 100 Gewichtsteilen Milch oder einer dem entsprechenden Menge Rahm auf 100 Gewichtsteile der nicht der Milch entstammenden Fette in die Margarine gelangen, kann keine scharfe Grenze für den Butterfettgehalt gezogen sein, da der Fettgehalt natürlicher Milch in verhältnismässig weiten Grenzen schwankt.

Einem Gehalte von 3—6°/0 Butterfett, welch letztere Menge durch Verwendung einer sehr fettreichen Milch unter Umständen in die Margarine gelangen kann und die daher als gesetzlich zulässig angesehen werden muss, würden Reichert-Meissl'sche Zahlen von etwa 1,5—2,5 entsprechen, während das Margarinefett meistens Reichert-Meissl'sche Zahlen von 0,7—1,0 hat.

Es können jedoch bei Margarine noch höhere Reichert-Meissl'sche Zahlen vorkommen, ohne dass der Butterfettgehalt die erlaubte Grenze überschreitet, ja sogar ohne dass überhaupt Butterfett im Margarinefett vorhanden ist, da namentlich zwei pflanzliche Fette, Palmkernöl und Kokosnussöl, verhältnismässig hohe Reichert-Meissl'sche Zahlen haben, nämlich 4—5 bezw. 7—8.

Zur Erkennung eines Gehaltes an diesen Fetten dienen die sehr niedrigen Jodzahlen und die hohen Verseifungszahlen derselben.

3. Giebt Margarine bei der Prüfung auf Sesamöl nach der vom Bundesrate gegebenen Anweisung keine positive Reaktion, so ist dieselbe auf Grund des § 6 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 entsprechend den Ausführungsbestimmungen vom 4. Juli 1897 zu beanstanden.

Schweinefett (Schweineschmalz, Schmalz, Schmeer).

Das Schweinefett, auch Schweineschmalz, Schmalz, Schmeer etc. genannt, ist nächst der Butter das am meisten geschätzte Speisefett. Es besteht vorzugsweise, wie alle tierischen Fette, aus Palmitin, Stearin und Olein.

Das Schweinefett wird gewöhnlich aus dem Eingeweidefett gewonnen; bei unserem einheimischen sog. Metzgerfett, welches in den Schlächtereien meist über freiem Feuer ausgeschmolzen wird, findet vorwiegend das Nierenfett (Blumen, Flohmen, Flaumen, Schmeer, Liesen) sowie das Darmfett (Gekröse) Verwendung, seltener das Rückenfett (Speck) oder gar das Fett von anderen Körperteilen des Schweines.

Der grösste Teil des aus dem Auslande importierten Schweinefettes kommt aus den Vereinigten Staaten von Amerika, woselbst, nicht wie bei uns von den einzelnen Metzgern, sondern in grossen Schlächtereien und "Packhäusern" vielfach das ganze Fett des Schweines auf Schmalz verarbeitet wird.

Von Amerika eingeführt wird namentlich das Dampfschmalz oder Rohschmalz (steam lard), welches in eisernen Kesseln unter Druck durch unmittelbare Einwirkung von Dampf auf das Fett gewonnen wird, ferner das Neutralschmalz (neutral lard).

Die Raffination des Schmalzes besteht in einem teilweisen Auspressen des "Schmalzöls" bei niedriger Temperatur aus dem für Speisezwecke zu flüssigen Rohschmalz.

Die hauptsächlich in Betracht kommenden Verfälschungen des Schweinefettes sind:

¹⁾ Vergl. R. Sendtner, Zur Untersuchung von Margarine. Forschungsberichte 1895, Bd. 2, S. 116.

- 1. Zusatz von Pflanzenfetten, vornehmlich Baumwollesamenöl und -Stearin (Cotton-Stearin), ferner Erdnuss-, Sesam-, Palmkern-, Kokosöl etc.
 - 2. Zusatz von "Presstalg", Rindstalg oder Hammeltalg zur Erhöhung der Konsistenz.
 - 3. Gleichzeitiger Zusatz von Talg und Pflanzenfetten.
- 4. Der Zusatz von gewichtsvermehrenden fremden Stoffen ausser Fetten, sowie das vereinzelt beobachtete teilweise Verseifen zur Bindung grösserer Wassermengen. Derartige_Verfälschungen dürften wohl kaum in grossem Massstab vorkommen.

Untersuchung des Schweineschmalzes.

Die Ermittelung der allgemeinen Zusammensetzung des Schweineschmalzes, des Gehaltes an Wasser, Fett, Nh-Substanz und Mineralstoffen, sowie die Bestimmung der freien Fettsäuren geschieht wie bei Butter S. 408.

Nachweis der Verfälschungen.

Zum Nachweis der vorstehend aufgeführten Verfälschungen sind in Vorschlag gebracht:

- 1. Unter den physikalischen Prüfungsmethoden:
- a) Die Bestimmung der Refraktometergrade (vergl. S. 387 und 419).
- E. Spaeth 1) findet für normale, frische Schweinefettproben im Refraktometer bei $25^{\,0}$ eine Ablenkung von $56,5-58,5^{\,0}$; bei ranzigen Schweinefetten nimmt die Ablenkung zu er fand für 7 Proben nach 1 jähriger Auf bewahrung bei $25^{\,0}$ $58,75-63,10^{\,0}$ Ablenkung, während das Jodadditionsvermögen abnimmt.
 - b) Die Krystallisationsform des Stearins.
- H. W. Wiley²) hat zuerst vorgeschlagen, durch Krystallisation des Schmalzes aus der Krystallform des Stearins den Zusatz von Talg zum Schmalz nachzuweisen. A. Goske³) hat für das Verfahren folgende Anweisung gegeben:
- 1 g Schweineschmalz nicht mehr werden in 10 ccm Äther in einem Reagenzglase gelöst, letzteres mit Baumwollepfropfen verschlossen und die Lösung bei 12—13 ^o Zimmertemperatur der Krystallisation überlassen. Sobald sich Krystalle gebildet haben, wird die klare Lösung vorsichtig abgegossen, etwas farbloses Arachis- oder Cottonöl zugegeben und die ausgelesenen Krystalle bei 300 facher Vergrösserung unter dem Mikroskop betrachtet.

Das Stearin aus etwa zugesetztem Talg krystallisiert in kleinen, büschelförmig angeordneten Nadeln, die von einem Centrum ausgehen und harte Krystalldrüsen bilden. Schmalzstearin dagegen bildet zarte, lose zusammenhängende Büschel, die sich aus schräg abgeschnittenen Tafeln mit einem stumpfen Winkel von 115 vzusammensetzen und oft bis 1/4 mm breit sind.

Das Verfahren ist aber unsicher und führt zu Täuschungen. Goske selbst führt an, dass das gewöhnliche Schweineschmalz sich anders verhält als Dampfschmalz. P. Soltsien, 4) C. A. Neufeld 5) und O. Hehner 6) sprechen ebenfalls gegen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

- 2. Von den chemischen Untersuchungsmethoden der Fette sind für den Nachweis der Reinheit oder Verfälschung eines Schweineschmalzes von Wert:
- a) Die Bestimmung der Jodzahl sowohl des ganzen Fettes wie der flüssigen Fettsäuren desselben, welche durch die flüssigen Pflanzenöle erhöht,

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1896, Bd. 35, S. 471, bezw. S. 484.

²⁾ H. W. Wiley, Zeitschr. f. anal. Chemie, 1891, Bd. 30, S. 510.

⁸⁾ A. Goske, Chem. Zeitung 1892, Bd. 16, S. 1560, 1597 und 1895, Bd. 19, S. 1043.

⁴⁾ P. Soltsien, Pharm. Zeitung 1893, Bd. 38, S. 634.

b) C. A. Neufeld, Archiv f. Hygiene 1893, Bd. 17, S. 452.

⁶⁾ O. Hehner, Chem. Zeitung 1894, Bd. 18, S. 367.

durch Talgzusatz erniedrigt werden. Über die Ausführung vergl. S. 394, über die Grenzzahlen unter Anhaltspunkte für die Beurteilung S. 426.

- b) Die Verseifungszahl nach Köttstorfer, die Palmkernöl und Kokosnussöl erkennen lässt.
- c) Verschiedene qualitative, für einzelne Pflanzenöle charakteristische Reaktionen, nämlich:
 - α) Nachweis von Baumwollesaatöl nach Bechi. 1)

Zum Nachweis von Baumwollesamenöl ist die Bechi'sche Probe mit Silbernitrat zu empfehlen. Diese Methode wurde von Bechi für die Prüfung des Olivenöls auf Zusatz von Baumwollesamenöl ausgearbeitet. Sie lässt sich aber auch bei anderen Ölen und bei festen Fetten mit Erfolg anwenden, nur hat man stets dafür Sorge zu tragen, dass die Fette in klar filtriertem Zustand zur Prüfung gelangen.

Die Bechi'sche Probe wird am besten in folgender Weise ausgeführt: Man bereitet sich:

- I. Eine Lösung von 1 g Silbernitrat in 200 g reinem Alkohol von 98% und 0,1 g Salpetersäure. Die Lösung, welche schwach sauer reagieren muss, wird filtriert.
- II. Eine Mischung von 100 g reinem Amylalkohol (Siedepunkt 130—132°) und 15 g Kolza- oder Rapsöl.

Zunächst hat man sich zu überzeugen, ob beim Erhitzen einer Mischung dieser beiden Reagentien keine Reduktion des Silbernitrates eintritt, indem man 1 ccm von Reag. I und 10 ccm von Reag. II mischt, gut durchschüttelt und an einem gegen Einwirkung des Tageslichtes geschützten Ort ¹/₄ Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt. Hierbei darf nicht die leiseste Bräunung oder gar Schwärzung eintreten, wenn die Reagentien brauchbar sein sollen. Da namentlich in neuerer Zeit eine Verfälschung des Kolzaöls mit Baumwollsamenöl beobachtet worden ist, sehe man auf absolut reines Kolzaöl.

Die zu prüfenden Fette werden, wenn sie nicht ohnedies flüssig sind, geschmolzen und müssen stets filtriert werden; vom klaren Filtrat bringt man 10 ccm in ein dünnwandiges Kölbchen, giebt 10 ccm Reag. II und 1 ccm Reag. I zu und schüttelt gut durch, worauf man das Kölbchen an einem vor der Einwirkung des Tageslichtes möglichst geschützten Ort ins kochende Wasserbad einhängt und genau ¹/₄ Stunde darin belässt. Bei Gegenwart von Cottonöl tritt eine intensive Reduktion der Silberlösung ein, indem sich metallisches Silber ausscheidet und die Mischung eine tiefbraune bis schwarze Färbung annimmt. Nach Bechi wird aber die Reaktion schon bei weniger als 10 ⁰/₀ Cottonöl unsicher.

Bei festen Fetten empfiehlt es sich, nur 5 ccm zur Prüfung zu verwenden und diese zunächst im doppelten Volum absolutem Alkohol im Wasserbade zu lösen, ehe man die Mischung der Reagentien I und II zusetzt.

β) Nachweis von Baumwollesaatöl oder fetten Ölen in festen Fetten nach P. Welmanns.³)

Zur Erkennung fetter Öle überhaupt in festen Fetten wie Schweineschmalz kann die von P. Welmanns beschriebene Reaktion mit Phosphormolybdänsäure gute Dienste leisten.

¹⁾ Chem. Zeitung 1887, S. 1328; siehe auch de Negri und Fabris in Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 33, S. 561.

²) Der Zusatz von 40 g Äther, wie ihn Bechi vorgeschlagen, ist zweckmässig, aber nicht notwendig und kann gemacht werden, damit sich das Reagens leichter mit dem zu prüfenden Fett mischt.

³⁾ Pharm. Zeitung 1891, Bd. 36, S. 798; 1892, Bd. 37, S. 7.

1 g des geschmolzenen und klar filtrierten Fettes (Schweinefett, Rindsfett, Butterfett u. s. w.) löst man in einem dickwandigen, mit Stöpsel verschliessbaren Reagenzglas in 5 ccm Chloroform, setzt 2 ccm frisch bereiteter Phosphormolybdänsäure oder phosphormolybdänsaures Natrium und einige Tropfen Salpetersäure zu und schüttelt so kräftig wie möglich. Bei Abwesenheit von fetten Ölen bleibt das Gemisch gelb, bei deren Anwesenheit jedoch tritt eine Reduktion ein, die Mischung nimmt eine grünliche, ja bei bedeutenden Zusätzen eine smaragdgrüne Färbung an. Durch Vergleich mit absolut reinem Fett lässt sich der Unterschied zwischen gelb und grün leichter beobachten. Lässt man einige Minuten stehen, so scheidet sich die Flüssigkeit in 2 Schichten; die untere (Chloroform) erscheint wasserhell, während die obere schön grün gefärbt ist. Man vermeide niedere Temperaturen, damit sich das Fett nicht in festem Zustand wieder abscheidet. — Man kann dann weiter die saure Mischung mit Ammoniak alkalisch machen, wobei die grüne Farbe in blau übergeht, dessen Intensität der vorherigen Grünfärbung entspricht. Ein nur schwach blauer Schimmer muss aber unberücksichtigt bleiben.

y) Methoden von Gantter 1) und Hauchecorne. 3)

Gantter bringt 1 ccm geschmolzenes, vollkommen wasserfreies Fett oder Öl in ein Reagierglas, löst in 10 ccm Petroläther, lässt einen kleinen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zusliessen und schüttelt durch. Reines Schweineschmalz färbt sich meistens nicht oder nur strohgelb, Cottonöl-haltiges dagegen dunkelbraun.

Hauchecorne durchschüttelt das geschmolzene Schmalz mit Salpetersäure von 1,38—1,40 specifischem Gewicht; bei Gegenwart von Baumwollesaatöl färbt sich die Mischung braunrot bis kaffeebraun.

Diese beiden Methoden sind aber sehr unsicher und unbrauchbar.

d) Nachweis von Sesamöl im Schweineschmalz nach Baudouin. 8)

Zum Nachweis von Sesamöl in Speisefetten dient die Baudouin'sche Reaktion in der veränderten Form von V. Villavechia und (7. Fabris, 4) welche den Zucker durch Furfurol (2 g auf 100 ccm Alkohol) ersetzen (vergl. auch unter Margarine S. 417).

Zu 0,1 ccm Furfurollösung giebt man 5 ccm geschmolzenes Fett (oder 10 ccm Öl) und dann 10 ccm Salzsäure (vom specifischen Gewicht 1,19), schüttelt eine halbe Minute lang und lässt dann stehen. Bei Gegenwart von Sesamöl ist die am Boden sich abscheidende Salzsäure deutlich karmoisinrot; im anderen Falle bleibt sie farblos oder nimmt höchstens eine schmutziggelbe Farbe an. Diese Reaktion ist für Sesamöl charakteristisch.

e) Nachweis von Erdnussöl nach A. Rénard⁵) mit Modifikationen von de Negri und Fabris⁶) bezw. H. Kreis.⁷)

Der Nachweis des Erdnussöles in anderen Fetten beruht auf der Isolierung der in dem Erdnussöl in verhältnismässig grosser Menge vorhandenen Arachinsäure, die durch ihren hohen Schmelzpunkt $(75\,^{\rm o})$ charakterisiert ist.

20 g Öl oder Fett werden durch Kochen mit 10 ccm 40% iger Natronlauge und 50 ccm Alkohol von 90 Volumenprozent verseift, der Alkohol verdunstet, die

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1893, Bd. 32, S. 303.

⁹⁾ Ebendort Bd. 3, S. 512.

³⁾ Zeitschr. für das chem. Grossgewerbe 1878, S. 711.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 505.

⁵) Zeitschr. f. anal. Chemie 1873, Bd. 12, S. 231.

⁶⁾ Ebendort 1894, Bd. 33, S. 547.

⁷⁾ Chem. Zeitung 1895, S. 451.

Seife durch Salzsäure zerlegt, die abgeschiedenen Fettsäuren mit heissem Wasser ausgewaschen und dann in 100 ccm Alkohol von 90 Volumenprozent gelöst. Zu der in Eiswasser abgekühlten Fettsäure-Lösung lässt man unter beständigem Umrühren allmählich eine Lösung von 15 g Bleizucker in 150 ccm 90 grädigem Alkohol zufliessen, lässt einige Zeit (bis 12 Stunden) stehen, dekantiert oder filtriert mittelst der Saugpumpe durch Baumwollezeug, zieht das Bleiseifenpulver im Soxhlet'schen Apparat mit Äther bis zur Erschöpfung aus und zerlegt die rückständigen ungelösten Bleiseifen entweder in einer Porzellanschale mit warmer oder in einem Scheidetrichter mit kalter verdünnter Salzsäure — in letzterem Falle unter gleichzeitigem Zusatz von Äther —

Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen und durch Waschen mit heissem Wasser von Salzsäure und Chlorblei befreiten Fettsäuren der unlöslichen Bleiseisen werden nach dem Erstarren zwischen Fliesspapier abgetrocknet, unter gelindem Erwärmen in 100 ccm Alkohol von 90 Volumenprozent gelöst und die Lösung in Wasser von 15° gestellt.

Ist kein Erdnussöl vorhanden, so scheidet sich auch nach mehrstündigem Stehen nichts aus, während bei Anwesenheit von nur $5^{\,0}/_{0}$ Erdnussöl ein krystallinischer Niederschlag entsteht, der durch seinen Schmelzpunkt — gewöhnlich wenig unter 70° nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 74 bis 75° — auf Arachinsäure geprüft werden kann.

3) Nachweis von Phytosterin.

Auch kann die Gegenwart von Pflanzenölen im Schweineschmalz durch die Phytosterinprobe nach S. 401 nachgewiesen werden.

8. Anhaltspunkte für die Beurteilung von Schweinefett.

Speisefette, welche als "Schweinefett" oder "Schmalz" feilgehalten und verkauft werden, müssen frei von jedem fremden Zusatz sein. Alle dem Schweineschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fett nicht ausschliesslich aus Schweinefett besteht, müssen nach dem Gesetz vom 15. Juni 1897 als "Kunstspeisefette" bezeichnet werden. Ausgenommen hiervon sind unverfälschte Fette bestimmter Tier- und Pflanzenarten, die unter einer ihrem Ursprung entsprechenden Bezeichnung in den Verkehr gebracht werden.

Für die Beurteilung der Reinheit eines Schweinefettes dienen folgende Anhaltspunkte:

1. Für den Nachweis der Verfälschungen giebt meist die Hübl'sche Jodzahl im Verein mit den qualitativen Vorproben die wertvollsten Anhaltspunkte.

Hierbei ist folgendes zu beachten:

Die Jodzahlen für Schweinefett, soweit es überhaupt als Speisefett in Betracht kommt, können zwischen 46 und 66 schwanken. Wenn auch der eine oder andere Forscher, wie H. W. Wiley, 1) für das Fett der Füsse und des Kopfes erheblich höhere Jodzahlen gefunden haben, so sind diese vom Nahrungsmittelchemiker jedoch deshalb ausser acht zu lassen, weil diese Fette wegen ihrer geringen Menge in Wirklichkeit zur Herstellung des Schweinefettes als Speisefett keine Verwendung finden.

Die Jodzahlen des Fettes vom Bauch und vom Darm des Schweines, welche vorzugsweise hierfür Verwendung finden, schwanken von 46,6—62,9. 3) Jene vom Rückenspeck erheben sich nach Spaeth bis 63,6 und nach Dieterich bis 66,0. E. v. Raumer³) nimmt als oberste Grenze der Jodzahl für Schweineschmalz überhaupt 66 an.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, Bd. 30, S. 510.

²) E. Dieterich, Helfenb. Annal. 1887, S. 8; 1888, S. 40.

Amthor und Zink, Zeitschr. f. anal. Chemie 1892, S. 534.

E. Spaeth, Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 133.

C. A. Neufeld, Arch. f. Hygiene 1893, S. 452.

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chemic 1897, S. 210 und 247.

Bezüglich der letzteren darf man nicht unberücksichtigt lassen, dass der Rückenspeck nur in seltenen Fällen mit zur Herstellung des als Speisefett im Handel vorkommenden Schweinefettes Verwendung findet. Wenn man also in Betracht zieht, dass hierfür nur Mischungen des Fettes der zuletzt besprochenen drei Fettpartien in Frage kommen, dann ist sogar die Jodzahl 64 als oberste Grenze gerechtfertigt.

Da die Jodzahlen des Baumwollesamenöls, das erfahrungsgemäss namentlich in Amerika zumeist als Fälschungsmittel benutzt wird, weit höher liegen (102—108,5), so lässt sich, wofern nur dieses oder ein anderes Öl (Sesam-, Arachisöl) mit ähnlich hoher Jodzahl Verwendung fand, der Nachweis mittelst der v. Hübl'schen Methode leicht erbringen, um so leichter, als dann in der Regel die geschilderten qualitativen Reaktionen die fremden Zusätze stark kenntlich machen.

Doch begegnet man einer derartigen verhältnismässig rohen Fälschung allmählich seltener; viel häufiger sind kombinierte Fälschungen, indem die hohe Jodzahl der Öle durch den Zusatz solcher Fettbestandteile, deren Jodzahlen noch unter denen des reinen Schweinefettes bleiben, geschickt verdeckt wird. Derartige Mittel sind, wie erwähnt, im Stearin des Rinds-, auch des Hammeltalges gegeben.

In solchen Fällen ist oft der Nachweis einer Fälschung sehr erschwert, namentlich dann, wenn das fette Öl (Baumwollesamenöl, Sesam-, Arachisöl) behufs Entsäuerung oder Entfärbung chemischen Reagentien oder höheren Temperaturen unterworfen wurde. In solchen Fällen versagen nämlich sowohl die Bechi'sche wie die Welmanns'sche Reaktion.

Es ist somit unter Umständen eine normale Jodzahl und das Ausbleiben einer Beduktion von Silberlösung oder Phosphormolybdänsäure noch kein Beweis für die absolute Echtheit eines Schweinefettes.

In derartigen Fällen können die Prüfung auf Phytosterin nach E. Salkowski und die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren unter Umständen Aufschluss über eine vorliegende Fälschung geben. Die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren des Schweineschmalzes schwankt von 94—105.

2. Bezüglich des Nachweises von Talg im Schweinefett ist folgendes zu bemerken:

Als unterste Grenze ist für Schweinefett nach C. A. Neufeld die Jodzahl 46 anzunehmen. Schweinefette, welche eine unter diesen Wert fallende Jodzahl besitzen, sind in der Regel mit Talg verfälscht. Rindstalg hat nämlich die Jodzahlen 35,6—40,0 und Rindspresstalg bis zu 17—20 herab; doch ist hierbei zu beachten, dass

- a) von Einfluss auf die Jodzahl nach Amthor und Zink, 1) E. Spaeth 2) das Alter des Schweinefettes ist, insofern als mit einer Zunahme der freien Fettsäuren eine Abnahme der Jodzahl Hand in Hand geht, während die genannten qualitativen Reaktionen im ranzigen, wenn auch reinen Schweineschmalz positiv ausfallen. Aus dem Grunde ist die Bestimmung des Säuregrades für die Beurteilung des Schweineschmalzes stets von grossem Wert. Gutes Schweineschmalz enthält kaum 1° Säure (vergleiche S. 390 und 206);
- b) eine unter 46 sinkende Jodzahl des Schweinefettes auch von einem Gehalt desselben an Kokosöl oder Palmkernöl herrühren kann. Doch sind diese beiden Fette leicht an der hohen Verseifungszahl und der relativ hohen Reichert-Meissl'schen Zahl zu er kennen.

Über den Nachweis des Talges mittelst der Krystallform des Talgstearins besteht z. Z. noch grosse Unsicherheit in der Beurteilung der Methoden, weshalb hier nur auf die betreffende Litteratur (S. 423) hingewiesen ist.

3. Bei der Ausführung und Beurteilung der Farbenreaktionen ist darauf zu achten, dass die Ausführungsvorschriften peinlich genau innegehalten werden, und dass die Fette nur in vollständig klar geschmolzenem Zustande verwendet werden. Dabei sind schr

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie, Bd. 31, S. 534.

²) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1894, Bd. 1, S. 344, und Zeitschr. f. anal. Chemie 1896, Bd. 35, S. 471.

geringe Verfärbungen nicht als positive Reaktionen anzusehen, sondern nur das deutliche Auftreten der charakteristischen Färbungen. Ferner können die Bechi'sche und Welmanns'sche Reaktion eintreten, ohne dass Baumwollesaatöl vorhanden ist, wenn das betreffende Fett beim Ausschmelzen einen Zusatz von Zwiebeln und dergl. erhalten hat (Bratenschmalz).

Namentlich bei der Welmanns'schen Reaktion sind nur deutliche Grünfärbungen, nicht schwache Grüngelbfärbungen als für die Anwesenheit fetter Öle sprechend anzusehen.

Dass die Bechi'sche Reaktion unter Umständen bei überhitztem Baumwollsaatöl ausbleiben kann, wurde schon oben gesagt.

- 4. Besondere Beachtung ist auch bei Schweinefett der Verwendung von schlechten verdorbenen Fetten zu widmen.
- 5. Reines Schweinefett enthält nur Spuren von Wasser, Asche etc. Grössere Mengen von Wasser, ferner Zusätze mineralischer Natur und organische Füllmittel ausser Fett sind gleichfalls als Verfälschungen zu beanstanden.

Sonstige tierische Fette.

Ausser den bereits in den vorstehenden Kapiteln abgehandelten Fetten kommen für die menschliche Ernährung noch folgende tierische Fette häufiger in Betracht:

- 1. Das Rindsfett (Rinderfett, Rindstalg, Rindertalg). Dasselbe findet teils als solches im Haushalte für Kochzwecke Verwendung (Nierenfett), der grösste Teil des Rindstalgs aber wird noch besonders raffiniert; hierfür wird das Eingeweidefett (Bandelfett), Herzfett, Lungenfett, Stichfett (d. i. Fett der Halsteile), Taschenfett (Fett der Genitalgegend) und Netzfett verarbeitet. Durch Ausschmelzen bei 60 bis 65° und Abgiessen von den Verunreinigungen wird der Talg raffiniert (premier jus). Sodann lässt man das Fett bei ca. 30° krystallisieren und presst bei dieser Temperatur aus. Der Rückstand (Presstalg) dient zur Kerzenfabrikation und zur Herstellung künstlicher Speisefette, während das abgepresste Fett (Oleomargarin) vorzugsweise zur Herstellung von Margarine verwendet wird.
- 2. Das Hammelfett (Hammeltalg). Das Fett von Hammeln, Schafen und Ziegen findet als Speisefett weniger Verwendung als das Rindsfett; es dient hauptsächlich zu technischen Zwecken.
- 3. Das Gänsefett. Das Eingeweide- und Brustfett der Gänse wird in vielen Haushaltungen wegen seines angenehmen Geschmackes als Speisefett verwendet und ist auch vielfach im Handel verbreitet.

Das Gänsefett ist durchscheinend, weiss bis blassgelb und von körniger Konsistenz. Wegen seines niedrigen Schmelzpunktes erhält es für seine Verwendung als Streichfett im Haushalte vielfach einen Zusatz von Schweinefett.

Ein Zusatz von Hammeltalg zum Rindstalg, wie er zuweilen vorkommen soll, kann nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden; desgleichen dürften geringe Zusätze von Schweinefett zum Gänsefett durch die chemische Analyse nicht immer nachzuweisen sein

Pflanzliche Speisefette und Öle.

Unter den pflanzlichen Ölen kommt vorwiegend Olivenöl als das am meisten geschätzte Speiseöl hier in Betracht; ferner aber finden als Speiseöl auch Sesamöl, Erdnussöl, Baumwollesamenöl, Mohnöl, Rüb- (Raps-) Öl, Bucheckernöl und andere vielfache Verwendung. Von festen pflanzlichen Fetten dient, abgesehen von der Kakaobutter, vorwiegend nur die Kokosnussbutter zur menschlichen Ernährung.

Olivenöl.

Das Olivenöl (Baumöl) wird aus dem Fruchtfleische des Ölbaumes (Olea europaea L.) gewonnen.

Verfälschungen des Olivenöles.

- 1. Das Olivenöl ist vielfachen Verfälschungen mit anderen flüssigen Pflanzenölen ausgesetzt; so dienen namentlich Sesamöl, Erdnussöl, Baumwollesamenöl, Rüböl und seltener auch trocknende Öle wie Mohnöl, Leinöl zur Verfälschung des Olivenöles und namentlich des sogenannten "Baumöles" des Handels; vereinzelt ist ein Zusatz von Mineralöl beobachtet worden.
- 2. Ebenfalls vereinzelt ist im Handel als "Malagaöl" ein mit Grünspan gefärbtes Olivenöl beobachtet worden.

Untersuchung und Beurteilung des Olivenöles.

1. Von allen Untersuchungsmethoden ist die Bestimmung der Jodzahl die genaueste und zuverlässigste zur Erkennung der hier in Betracht kommenden Verfälschungsmittel.

Die Jodzahl reinen Olivenöls schwankt im allgemeinen zwischen 79,5 und 88,0. Da die zur Verfälschung dienenden Öle eine mehr oder minder erheblich höhere Jodzahl haben, so werden Verfälschungen durch eine erhöhte Jodzahl (über 88) erkannt.

Olivenöl trübt sich bei $+2^{\circ}$ und scheidet bei -6° festes Produkt $(28^{\circ}/_{\circ})$ ab.

- A. Goldberg¹) hat nachgewiesen, dass die Jodzahl für den flüssigen und festen Anteil, selbst in mit Baumwollsaatöl hergestellten Mischungen, nicht wesentlich verschieden ist.
- 2. Die Art des zur Verfälschung eines fraglichen Olivenöles verwandten Öles wird aus den für die einzelnen in Frage kommenden Öle charakteristischen (meist Farben-) Reaktionen erkannt.
 - a) Sesamöl durch die Baudouin'sche Reaktion (S. 417 und 425);
- b) Erdnussöl durch den Nachweis grösserer Mengen von Arachinsäure (S. 425) (Spuren oder geringe Mengen Arachinsäure kommen auch im Olivenöl vor);
- c) Baumwollesamenöl durch die Bechi'sche Reaktion (S. 424). Hierbei empfiehlt sich, die Öle vorher heiss zu filtrieren und einige Stunden auf 100° zu halten, ehe die Bechi'sche Reaktion vorgenommen wird;
- d) Rüböl durch die Erniedrigung der Verseifungszahl, wenn grössere Mengen Rüböl zugesetzt sind;
- e) Trocknende Öle durch die bedeutende Erhöhung der Jodzahl bei Abwesenheit der unter a bis d genannten Öle.
- 3. Ausserdem kann unter Umständen auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes, des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fettsäuren, sowie des Brechungsexponenten durch das Refraktometer zur Erkennung von gröberen Verfälschungen dienen. Letztere Probe ist namentlich als Vorprobe bei Massenuntersuchungen mit Vorteil verwendbar. Auch die Elaidinprobe (S. 402), sowie die Salpeterprobe (S. 425) können bei gröberen Verfälschungen als Vorproben gute Dienste leisten.
- 4. Kupfer wird in grüngefärbten Ölen durch Verbrennen einer grösseren Menge derselben in einem Porzellantiegel und Untersuchung des Rückstandes in bekannter Weise nachgewiesen.

Man kann nach H. Fresenius und A. Schattenfroh²) das Kupfer im Olivenöl auch in der Weise quantitativ bestimmen, dass man eine abgewogene Meuge

¹⁾ Chem. Zeitung 1897, No. 28 und 31.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1895, Bd. 34, S. 381.

Öl in der 3 fachen Menge Äther löst, in einem Scheidetrichter mit verdünnter Salpetersäure kräftig durchschüttelt, die Lösung abfliessen lässt und 3 mal, das 1. Mal mit Säure, das 2. und 3. Mal mit Wasser behufs Auswaschen nachschüttelt, die abgezogenen Flüssigkeiten zum Trocknen verdampft, glüht, den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt, in diese Lösung Schwefelwasserstoff leitet und das ausgeschiedene Schwefelkupfer nach dem Filtrieren, Auswaschen und Glühen als Kupferoxyd wägt.

Kupferhaltige Öle sind als verfälscht zu beanstanden.

Sonstige pflanzliche Speisefette.

- a) Ausser dem Olivenöl kommen von den flüssigen Fetten (Ölen) des Pflanzenreiches für die menschliche Ernährung noch vorwiegend folgende in Betracht:
- 1. Erdnussöl (Arachisöl), das Fett der Samen der Erdnuss Arachis hypogaea L. Für die Erkennung dieses Öles ist der Nachweis der Arachinsäure (S. 425) charakteristisch.

Es wird vorzugsweise verfälscht mit Mohnöl, durch welches die Jodzahl erhöht, oder mit Baumwollesamenöl, welches durch die Bechi'sche Reaktion und den hohen Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäure erkannt wird. Jodzahl 90—106.

- 2. Sesamöl, das Fett der Samen von Sesamum orientale und indicum L. Es wird erkannt an der Baudouin'schen Reaktion (S. 417 u. 425); auch ist es ausgezeichnet durch seine verhältnismässig starke Rechtsdrehung des polarisierten Lichtes (3 bis 9 Saccharimetergrade rechts), während die anderen fetten Öle des Pflanzenreiches, soweit sie zu Speisezwecken dienen, mit Ausnahme des ebenfalls schwach rechts drehenden Olivenöles, eine geringe Linksdrehung besitzen. Es wird häufig verfälscht mit Erdnussöl, welches durch das Vorhandensein der Arachinsäure erkannt wird (S. 425). Jodzahl 110—123.
- 3. Baumwollesamenöl (Cottonöl), das Fett der Samen verschiedener Arten der Baumwollstaude (Gossypium) ist das billigste zu Ernährungszwecken dienende Fett: es dient daher vorwiegend zur Verfälschung der sonstigen Speisefette.
- 4. Rüböl (Kolzaöl), das Fett der Samen verschiedener Varietäten von Brassica campestris. Die vorwiegendsten Verfälschungen bestehen in Zusätzen von trocknenden Ölen (Leinöl, Hanföl) oder Harzöl und Paraffinöl. Der Nachweis der letzteren beiden Verfälschungen durch die Bestimmung des Unverseifbaren (nicht der "Verseifungszahl", die bei Rüböl sehr niedrig und als solche charakteristisch ist!) nach S. 400 bezw. die Polarisation (Harzöl S. 390) bietet keine Schwierigkeiten; auch der Nachweis der trocknenden Öle ist leicht durch die Erhöhung der Jodzahl zu erbringen.

Die feinsten Sorten Rüböl für Speisezwecke haben vielfach den Namen "Butteröl". Jodzahl 97—105.

- 5. Bucheckernöl, das Fett der Früchte der Rotbuche, Fagus silvatica L.
 - 6. Nussöl, das Fett der Samen von Juglans regia L. (Walnuss), und
- 7. Mohnöl, das Fett der Samen des Mohns (Papaver somniferum L.), gehören zu den trocknenden Ölen und sind als solche durch ihre hohe Jodzahl erkenntlich.
- 8. Leinöl, das Fett der Samen des Leines, Linum usitatissimum L., dient gleichfalls in einzelnen Gegenden zu Speisezwecken. Es ist vor allen Fetten

charakteristisch durch seine ausserordentlich hohe Jodzahl (170--181), an deren Erniedrigung fremde Zusätze erkannt werden.

- b) Von den festen Pflanzenfetten kommt nur in Betracht:
- 1. Kokosnussöl, das Fett der Fruchtkerne von Cocos nucifera L., und
- 2. Palmkernöl, das Fett der Samen der Ölpalme (Elais guineensis Jacq.).

Diese beiden Fette, von denen namentlich das erstere als Kokosnussbutter (Laktine, Vegetaline etc.) für Speisezwecke in den Handel kommt, sind vor allen anderen Pflanzenfetten und auch den tierischen Fetten, ausser Butter, infolge ihres Gehaltes an Capronin, Caprylin und Caprinin ausgezeichnet durch eine sehr hohe Verseifungszahl, eine verhältnismässig hohe Reichert-Meissl'sche Zahl und eine niedrige Jodzahl. Hierdurch lassen sie sich leicht von oblgen Fetten unterscheiden. Von der Butter unterscheidet sie sich durch ihre höhere Verseifungszahl, aber bedeutend niedrigere Reichert-Meissl'sche Zahl.

3. Kakaoöl (Kakaobutter), das Fett der Samen von Theobroma cacao L., kommt als solches für Speisezwecke kaum zur Verwendung.

Anhaltspunkte für die Beurteilung.

1. Die Identifizierung einzelner der obigen Fette, soweit sie nicht durch besonders charakteristische Reaktionen und Eigenschaften gekennzeichnet sind, sowie der Nachweis von Verfälschungen ist nicht immer mit vollkommener Sicherheit möglich.

Bezüglich der Farben-Reaktionen sei nochmals hervorgehoben, dass sie nur als massgebend angesehen werden können, wenn sie unter strengster Einhaltung aller Vorschriften in deutlicher, jeden Zweifel ausschliessender Stärke auftreten. Die einzelnen Zahlen (Konstanten) der verschiedenen Fette sind aus der Tabelle (S. 404—405) zu ersehen, in die auch noch einzelne hier nicht besprochene Fette Aufnahme gefunden haben, die möglicherweise bei der Beurteilung in Betracht kommen können.

2. Gegen die Verwendung obiger Fette für die menschliche Ernährung ist nichts einzuwenden, falls dieselben als das bezeichnet werden, was sie sind, oder unter dem allgemeinen Namen Speiseöl (Salatöle?) bezeichnet werden.

Es ist aber als eine Verfälschung anzusehen, wenn z. B. ein Sesamöl etc., welches als rein oder einfach als solches verkauft wird, mit Baumwollesamenöl versetzt ist oder dergl.

Selbstverständlich sind alle für den menschlichen Genuss dienenden Öle, auch wenn sie nur als Speiseöle bezeichnet sind, als verfälscht zu erklären, wenn sie Zusätze von Harzöl oder Mineral- (Paraffin-) Ölen erfahren haben.

3. Bei frisch gepressten Speiseölen beträgt der durchschnittliche Gehalt an freien Fettsäuren nach H. Nördlinger¹) 1,74 %/0 (= Ölsänre) oder 6,17 Säuregrade. Er ist also erheblich höher als bei festen tierischen Fetten. Den niedrigsten Säuregrad fand derselbe für Baumwollesamenöl (welches mit Alkali entsäuert und gereinigt wird) zu 0,05, den höchsten für Sesamöl mit 20,4. Der Säuregehalt kann höchstens für die Qualitätsbeurteilung der Speiseöle von Wert sein, nicht aber für die Frage des Verdorbenseins.

Schmiermittel.

Die Schmiermittel sind entweder von salbenartiger Konsistenz oder flüssig.

Erstere, welche hauptsächlich zum Schmieren von Wagenachsen Verwendung finden, sind meist Gemische von Teer, Destillationsrückständen der Petroleumraffinade, Harz und Harzöl mit 10—30°/0 Ätzkalk, auch wohl Thon, Wollschweissfett oder Rübölsatz von der Raffinierung des Rüböls mit Schwefelsäure.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, Bd. 28, S. 153.

Zum Schmieren von Maschinenteilen finden Verwendung:

Paraffinöl, Harzöl, Rüböl, Thran, Talg, Mineralöl, alkalische und Erdseifen, Ricinusöl, Olivenöl etc., entweder in unvermischtem Zustande oder auch in den verschiedenartigsten Gemischen, beispielsweise Rüböl und Paraffinöl als Vulkanöl, Rüböl mit Klauenfett und Harzöl als Kodöl.

Von den Mineralölen kommen die bei $250-300^{\circ}$ siedenden Anteile des Rohpetroleums und der Schieferöle mit dem specifischen Gewicht 0,855-0,930 zur Verwendung.

Als Teeröle werden die zwischen 240—350° übergehenden Anteile des Steinkohlenteeres als Zusatz zu Schmierölen benutzt. Das specifische Gewicht derselben liegt stets über 1,0.

Harzöle werden durch Destillation des Kolophoniums erhalten. Dieselben bestehen bis auf 1,3%, welcher Anteil verseifbar ist, wie die Mineralöle und Teer-öle aus Kohlenwasserstoffen des Paraffins, Ceresins und der aromatischen Reihe.

Das specifische Gewicht derselben beträgt 0,960-0,990.

Ein gutes Schmieröl soll

- 1. die Reibung möglichst vermindern und zu dem Zweck einen hinreichenden Grad von Schlüpfrigkeit besitzen,
 - 2. an der Luft nicht verharzen,
- 3. keine chemische Wirkung auf die Metalle ausüben, also weder sauer sein noch zum Sauerwerden neigen,
- 4. einen gewissen Grad von Viskosität besitzen, so dass es weder zwischen den reibenden Flächen herausgepresst noch bei schneller Bewegung herausgeschleudert wird,
- 5. es darf sein Volumen und seinen Flüssigkeitszustand durch Temperaturwechsel nicht wesentlich verändern; es soll also bei niederen Temperaturen flüssig bleiben und bei hohen Temperaturen nicht zu dünnflüssig werden,
 - 6. es darf weder ungelöste Beimengungen noch feste Körper gelöst enthalten.

Feststellung der Beschaffenheit der Schmieröle.

1. Bestimmung der Viskosität.

Zu den besonderen Verfahren behufs Prüfung der Schmieröle auf Güte gehört die Bestimmung der Viskosität, d. h. der Zähflüssigkelt der Öle.

Die Verhältniszahl, welche angiebt, wie viel mal mehr Zeit eine Flüssigkeit gebraucht, um aus einer Öffnung auszufliessen, als eine gleich grosse Menge Wasser, bezeichnet man mit dem Ausdruck "Viskositätsgrad" oder "specifische Viskosität".

Zur Bestimmung der Viskosität werden Apparate der verschiedenartigsten Konstruktion verwendet; bei denselben soll der trichterförmige Boden eine runde Ausflussöffnung von 3 mm Durchmesser ohne Rohransatz haben.

Von den vielen vorgeschlagenen Apparaten scheint nachstehender von Engler konstruierte am meisten gebräuchlich.

Der Apparat besteht aus der mittelst Deckel A' zu schliessenden Kapsel A, deren Form und Grössenverhältnisse aus der Abbildung zu ersehen sind. Die Mitte des konisch verlaufenden Bodens mündet in ein 3 mm weites und 20 mm langes Ausflussrohr a, welches aus Messing angefertigt ist. Dasselbe kann mit dem gut eingepassten Ventilstift b verschlossen und geöffnet werden.

24 mm über dem trichterförmigen Boden trägt die Kapsel 4 Stifte c, die zum Abmessen des Öles dienen, indem der Innenkasten bis hier gefüllt 240 ccm fasst.

Durch eine Öffnung des Deckels wird das Thermometer in das zu prüfende Fett eingesenkt.

Der ganze Apparat ist durch einen oben offenen Messingmantel B umgeben, welcher für gewöhnlich mit Wasser, bei Viskositätsbestimmungen für höhere Temperatur mit Paraffinöl angefüllt wird.

Ein Dreifuss dient als Träger des Apparates. Der beigegebene Messkolben, welcher die Marken 200 und 240 ccm trägt, muss genau unter die Ausflussöffnung des Apparates gestellt werden, so dass das ausfliessende Öl nicht die Wandungen des Halses streift.

Die Versuche werden, wenn es sich nicht eigens um Vergleiche der Öle bei höheren Temperaturen handelt, immer bei genau 20° ausgeführt. Die zu untersuchenden Öle müssen vorher filtriert werden.

Zur Eichung des Apparates, d. h. zur Bestimmung der Zeit, welche zum Ausfluss einer genau gemessenen Menge Wassers erforderlich ist, werden 240 ccm Wasser von 20° in den Innenkasten gegeben und der Raum zwischen diesem und dem Mantel mit Wasser von derselben Temperatur gefüllt, alsdann der Stopfen geöffnet und nun die Zeit bestimmt, in der ein untergestellter 200 ccm-Kolben gefüllt ist. Hat man aus mehreren Versuchen beispielsweise 9" gefunden, so wird diese Zahl als 1 für Wasser gesetzt.

Fig. 161.

Die Bestimmung der Zähflüssigkeit eines Öles wird, nachdem der Apparat vollkommen trocken ist, wie vorhin beschrieben, mit 240 ccm des auf 20° erwärmten Öles vorgenommen. Durch Division mit 9 in die Anzahl der Sekunden, welche zum Ausfluss von 200 ccm des geprüften Öles vergangen sind, findet man den Viskositätsgrad. Würden z. B. die Ausflusszeiten von Wasser zu Olivenöl sich verhalten wie 9": 150", so wäre demnach der Viskositätsgrad dieses Öles 16,6.

Es ist streng darauf zu achten, dass der Apparat stets trocken verwendet wird und die Temperatur genau 20° beträgt; auch sind die Versuche in einem Zimmer von nahezu 20° verzunehmen.

Für die Brauchbarkeit eines Öles als Schmiermaterial giebt Engler als unterste Grenze 2,6 Viskositätsgrade an.

Zur Vergleichung des Schmierwertes verschiedener Öle muss man ferner noch den Viskositätsgrad bei höheren Temperaturen bestimmen, indem die Viskosität der einzelnen Öle beim Erwärmen in sehr verschiedener Weise abnimmt.

2. Bestimmung der Schlüpfrigkeit besw. des Belbungs-Koefficienten der Schmieröle.

Für diese Bestimmung sind ganz besondere Ölprobiermaschinen in Gebrauch, so z. B. bei der technischen Versuchsanstalt in Charlottenburg, an welche man sich zweckmässig für diesen Zweck wendet. 1)

¹) Vergl. auch Jos. Grossmann, Die Schmiermittel, 1894, S. 62 u. f. Landwirtschaftliche Stoffe, 2. Auflage.

3. Bestimmung des Entflammungs- und Zündpunktes,

d. h. derjenigen Temperatur, bei welcher die Schmieröle brennbare Gase zu entwickeln beginnen. Dieses pflegt allerdings nur bei Unregelmässigkeiten vorzukommen, nämlich wenn sich die Lager warm gelaufen haben.

Behufs Ermittelung des Zündpunktes wird das zu prüfende Öl in einen cylindrischen, glasierten Porzellantiegel von 4 cm Höhe und 4 cm lichter Weite bis auf 1 cm vom Rande gefüllt und der Tiegel in eine halbkugelförmige Blechschale von 18 cm Durchmesser gestellt, in welcher sich eine Sandlage von 1,5 cm Höhe befindet. Der Tiegel wird in den Sand gestellt und von demselben eingehüllt. Nachdem ein Thermometer so in das Öl eingehängt ist, dass die Quecksilberkugel ganz von Öl umgeben wird, fängt man an, mit dem Bunsen-Brenner zu erwärmen, und verfolgt die Temperatur-Steigerung, indem man von 100 o an nur langsam mit der Erhitzung vorangeht.

Von 100° oder von 120° an prüft man von 5 zu 5° und von 145° an von Grad zu Grad mit einer etwa 100 mm langen Stichflamme das Öl auf entzündbare Gase, indem man die Stichflamme jedesmal 4 Sekunden über dem Tiegel hält und von den entwickelten Dämpfen bestreichen lässt. Die Erwärmung wird so lange fortgesetzt, bis bei Annäherung des Flämmchens ein vorübergehendes Aufflammen über dem Ölniveau oder eine durch eine schwache Detonation wahrnehmbare Explosion eintritt.

Genauere; d. h. besser übereinstimmende Ergebnisse werden mit dem von Pensky oder Mertens verbesserten Abel'schen Apparat erhalten.

4. Bestimmung der Kältebeständigkeit oder des Kältepunktes der Schmieröle,

d. h. der Temperatur, bei welcher die Öle zu erstarren beginnen.

Der Kältepunkt ist bei den Ölen von der chemischen Zusammensetzung, bei den Mineralölen von deren Gehalt an Paraffin abhängig. Er wird in der Weise bestimmt, dass man zwei Reagenzgläser mit dem zu prüfenden Öl 7—8 cm hoch anfüllt und dann in eine Kältemischung¹) stellt. In das eine Reagenzglas wird ein Thermometer mittelst eines durchbohrten Korkes so eingehängt, dass die Quecksilberkugel bis in die Mitte des Öles reicht; in das andere Reagenzrohr wird ein Glasstab gebracht. An der Beweglichkeit des letzteren erkennt man, ob das Öl zu stocken bezw. starr zu werden beginnt, und in diesem Moment liest man am Thermometer des ersten Reagenzrohres die Temperatur ab.

Wichtig für diese Bestimmung ist, dass jede Bewegung während der Beobachtung ausgeschlossen wird.

Von einzelnen Verwaltungen ist für diesen Zweck der Apparat von G. A. Schultze in Berlin eingeführt.

5. Bestimmung des Dickwerdens und Harzens der Schmierele.

Zu etwa 40 ccm Öl werden 40 ccm Benzin hinzugefügt, in einem graduierten Cylinder gut durchgemischt, darauf mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure von 66 Be. versetzt und das Gemisch nach kräftigem Durchschütteln so lange stehen gelassen, bis die über der braun gewordenen Schwefelsäure stehende Mischung ganz durchsichtig wird und sich der Niederschlag selbst nach längerem

¹⁾ Als solche dient eine Mischung von entweder 1 Teil Kochsalz und 2 Teilen Schnee oder zerstossenem Eis, wodurch eine Temperatur von — 20° erzielt wird, oder eine Mischung von 1 Teil Chlorammonium, 2 Teilen Kochsalz und 5 Teilen Eis (— 30°), oder eine Mischung von 5 Teilen Kochsalz, 5 Teilen Ammoniumnitrat und 12 Teilen Eis (— 40°).

Stehen nicht vermehrt. Die Volum-Zunahme der Schwefelsäure giebt den Gehalt an Harzprodukten an. Hat z. B. bei Anwendung von 40 ccm Öl und 20 ccm Schwefelsäure letztere eine Zunahme von 3 ccm erfahren, so beträgt der Harzgehalt in Prozenten $40:3=100:x=7,5^{\circ}/_{0}$.

Bei gereinigten Mineralölen und fetten Ölen werden einige ccm derselben mit dem 2—3 fachen Volumen Weingeist von 0,88—0,90 specifischem Gewicht während einiger Minuten im Probierglase gekocht, durchgeschüttelt und dann wieder gekühlt. Von der oberen weingeistigen Schicht wird ein Teil abgehoben und mit weingeistiger Bleizuckerlösung versetzt. Ist ein Harz zugegen, so entsteht ein dicker, flockiger bis käsiger Niederschlag, bei Abwesenheit von Harz nur eine milchige Trübung.

Der Harzgehalt der Mineralöle schwankt im allgemeinen zwischen $5-25\,^0/_0$ und steigt mit dem specifischen Gewicht.

Für die quantitative Bestimmung des Kölophoniums wird die Eigenschaft desselben benutzt, mit Alkalien gekocht Resinate (Harzseifen) zu bilden, aus denen sich die Harzsäuren (vorwiegend Abietinsäure) durch Erdalkalien und Metallsalze fällen lassen; von letzterem ist das harzsaure Silber löslich in Äther.

0,5—1,0 g des Harzfettsäuregemenges, welches aus einem zu prüfenden Fett durch Verseifen und Ausfällen mit Salzsäure erhalten wurde, werden mit 20 ccm Alkohol in einem bedeckten Becherglase bis zur völligen Lösung erwärmt und unter Zusatz von Phenolphtalein mit Lauge genau neutralisiert. Alsdann verdünnt man auf etwa 200 ccm mit Wasser und setzt nun so viel Silbernitratlösung zu, bis alles ausgefällt ist. Der Niederschlag wird vor Licht geschützt abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Soxhlet'schen Apparat mit Äther ausgezogen.

Der ätherische Auszug wird mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, von welcher man ihn durch einen Scheidetrichter trennt. Den Äther, welcher nunmehr das Harz enthält, filtriert man vom Chlorsilber und verdunstet denselben aus einem vorher tarierten Kölbchen.

6. Bestimmung des Säuregehaltes.

10 ccm des zu prüfenden Öles werden in einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 25 ccm Äther (beide säurefrei) 1) gelöst, mit einigen Tropfen alkoholischem Phenolphtalein versetzt und mit alkoholischer $^{1}/_{10}$ -Normalnatronlauge bis zur Rotfarbung titriert. Die verbrauchten ccm entsprechen direkt den Burstyn schen Säuregraden (1 ccm Normalalkali auf 100 ccm Öl); durch Multiplikation der Burstynschen Grade mit 0,282 erhält man den Gehalt an freier Säure (berechnet als Ölsäure).

Bei dunkelen Ölen durchschüttelt man 20 ccm derselben in einem mit Glasstopfen versehenen Cylinder kräftig mit 50 ccm absolutem Alkohol, lässt absetzen und verwendet von dem Alkohol 25 ccm zur Titration wie vorhin.

Mineralsäuren erkennt man in einem Öl dadurch, dass man 5 ccm desselben mit Wasser durchschüttelt, dem einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Methylorange (Tropaeolin 00) zugesetzt sind. Bei der geringsten Spur freier Mineralsäure färbt sich das mit dem Öl geschüttelte Wasser deutlich rosa, während freie Fettsäuren auf die ursprünglich goldgelbe Färbung gar nicht verändernd wirken.

28*

¹) Sind dieselben nicht säurefrei, so wird in dem Gemisch für sich allein die Säurebestimmt und die verbrauchte Anzahl ccm ¹/₁₀-Normallauge von obiger verbrauchter Menge abgezogen.

7. Bestimmung der Mineralstoffe.

Die festen Schmiermittel (Wagenfette) enthalten Mineralstoffe wie Thon, kohlensauren Kalk, Kreide, Kalk, Gips, Schwerspat etc. (häufig bis zu 30 % und mehr) beigemengt. Ihre Menge und Art wird durch Veraschung und Untersuchung der Asche ermittelt.

Unter Umständen wird die Konsistenz der Schmierfette auch durch Zusatz von Graphit erzielt. Dieser bleibt beim Behandeln mit Äther oder absolutem Alkohol ungelöst und kann auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und quantitativ bestimmt werden.

Unterscheidung der einzelnen Schmieröle.

1. Unterscheidung von Mineralöl, Theeröl und Harzöl.

Zur Prüfung der in Petroläther bezw. Äthyläther löslichen, also unverseifbaren Bestandteile oder verseiften Fette hat man nachstehende Methoden in Betracht zu ziehen:

Harzöl giebt, der Elaidinprobe (vergl. S. 402) unterworfen, eine schöne, dunkelrote, klare Flüssigkeit, während Mineralöle unverändert bleiben.

Wenn Teeröle ausgeschlossen sind, deren Gegenwart man, wie unten angegeben, erkennt, so giebt die Jodzahl (vergl. S. 394) einen Anhaltspunkt zur Unterscheidung von Harzöl und Mineralöl, indem dieselbe bei Mineralölen die Zahl 14 nicht übersteigt, während dieselbe bei Harzölen zwischen 43—48 liegt.

Das beste Erkennungsmittel des Harzöles ist seine Eigenschaft, das polarisierte Licht stark nach rechts zu drehen, während Mineralöle den polarisierten Lichtstrahl nicht ablenken.

Zur Prüfung wird das zu untersuchende Öl, wenn nötig, mit Tierkohle entfärbt, mit einem optisch inaktiven Lösungsmittel, z. B. Petroläther, zu gleichen Teilen verdünnt und im 200 mm-Rohr im Halbschattenapparat polarisiert.

Die verschiedensten untersuchten Harzöle zeigen im Halbschattenapparat mit Kreisgradteilung im 100 mm-Rohr eine Drehung von 30-40 nach rechts.

Von den fetten Ölen zeigt nur das Ricinusöl eine wesentliche Ablenkung des polarisierten Lichtes, indem dasselbe gegen 10 ° nach rechts dreht.

Von den anderen Ölen seien erwähnt: mit Rechtsdrehung: Sesamöl 1,0°, Olivenöl 0,2°, Mohnöl 0,1°, Leberthran 0,5—0,7°; mit Linksdrehung: Erdnussöl 0,1°, Leinöl 0,2°, Mandelöl 0,2°, Rüböl 0,3°.

Da Mineralöle von Harzölen in ihren specifischen Gewichten wesentliche Unterschiede zeigen, so giebt eine Bestimmung desselben schon einen Hinweis auf die Natur des betreffenden Öles. Man wende auch hier wie bei Fetten nur das Pyknometer (vergl. S. 342) an.

Die specifischen Gewichte nachstehender Mineralöle, Harzöle und Thrane wurden an hiesiger Versuchsstation gefunden:

Deutsches Mineralöl .														0,8807
Schottisches Mineralöl														0.8661 - 0.872
Russisches Mineralöl .														0,9031
Amerikanisches Mineralöl	l													0,9019 0,9104
Harzöle, 2 Sorten														0,9850 - 0,9816
Robbenthran, 2 Sorten														0,9220 - 0,9292
Walfischthran														0,9216
Gemisch von 60 Teilen	Ro	bb	ent	hr	an	mi	t 2	0	Tei	len	Н	arz	:ŏl	0.9478

Teeröle erkennt man daran, dass sie infolge ihres hohen specifischen Gewichts in Wasser getropft untersinken.

In Gemischen erkennt man Teeröle mit Hilfe der Salpetersäure von 1,45 specifischem Gewicht, indem reines Mineralöl nur eine sehr geringe Temperaturerhöhung erfährt, während teerölhaltiges sich stark erwärmt.

2. Unterscheidung der fetten Ole.

Die Unterscheidung der einzelnen Fette und Öle ist schon S. 387—406 besprochen. Was den vielfach als Schmiermittel verwendeten Thran anbelangt, so unterscheidet er sich von anderen Fetten vorwiegend durch seine hohe Jodzáhl (123—141), sowie durch seine Verseifungszahl (171—189).

Eine Beimengung von Pflanzenölen erkennt man an dem Vorkommen von Phytosterin (vergl. S. 401). Die einzelnen Thransorten unterscheiden sich dadurch voneinander, dass z. B. Sejfischthrane doppelt so viel feste Fettsäuren (vergl. S. 397) als andere Thrane enthalten. Kremel¹) giebt zur Unterscheidung derselben 10 bis 15 Tropfen der Probe auf ein Uhrglas und lässt 3—5 Tropfen Salpetersäure von 1,50 specifischem Gewicht von der Seite zufliessen, wodurch folgende Erscheinungen auftreten:

- a) Echter Dorschleberthran wird an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten rot, bei nachherigem Umrühren stark rosenrot, welche Färbung jedoch nach kurzer Zeit in reines Citronengelb übergeht.
- b) Sejfischthran wird an der Einlaufstelle intensiv blau, die Farbe geht beim Umrühren in braun über, hält dann 2-3 Stunden an, um endlich gelb zu werden.
- c) Japanesischer Leberthran verhält sich wie Sejfischthran, nur zeigen sich neben den blauen manchmal auch rote Streifen.
- d) Robbenthran verändert sich anfangs nicht und wird erst nach längerer Zeit braun.

Die Thrane a—c sollen auch mit konzentrierter Schwefelsäure diese Reaktion geben, der Thran d dagegen nicht.

8. Nachweis von fettem Öl in Mineralöl oder von letzterem in fettem Öl.

Dieser Nachweis erfolgt durch Verseifung und Bestimmung des in Petroläther löslichen Anteils nach S. 400.

Bei reinen Mineralölen muss letzterer nahezu gleich der zur Verseifung verwendeten Menge Öl sein, bei reinen fetten Ölen ist derselbe nahezu Null. Eine geringe Menge verseifbarer bezw. unverseifbarer Anteile kann als zufällige oder zulässige Verunreinigung angesehen werden.

Sind die unverseifbaren Anteile flüssig, so können dieselben nach Darstellung grösserer Mengen nach den vorstehenden, unter 1, S. 436 angegebenen Verfahren unterschieden werden.

Sind die unverseifbaren Anteile dagegen fest, so wird eine genügende Menge derselben mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Es können 3 Fälle eintreten:

a) Die Substanz löst sich vollständig auf und bleibt auch nach dem Erkalten in Lösung: Fettalkohole.

¹⁾ Pharm. Centralhalle Bd. 25, S. 337.

- b) Die Substanz löst sich beim Kochen vollständig auf, erstarrt aber, vorausgesetzt, dass man nicht zu viel Essigsäureanhydrid verwendet hat, beim Erkalten zu einem Krystallbrei: Cholesterin oder Phytosterin. (Prüfung auf Schmelzpunkt nach S. 401.)
- c) Die Substanz mischt sich nicht mit dem heissen Essigsäureanhydrid, sondern schwimmt als ölige Schicht auf derselben und erstarrt nach dem Erkalten zu einem festen Kuchen: Paraffin oder Ceresin.

Bienenwachs.

Das Bienenwachs, ein Verdauungsprodukt der Bienen aus dem gesammelten Nektar oder Pollen, wird von denselben an den Ringen des Hinterleibes in Form von dünnen Blättehen abgesondert und zum Bau der sechseckigen Zellen benutzt, welche bestimmt sind. Brut und Honig aufzunehmen.

Behufs Herstellung einer Handelsware werden die den Körben entnommenen Waben von dem Honig durch gelindes Erwärmen, Abpressen oder auch durch Centrifugieren entleert, die Wachsmassen durch Schmelzen in heissem Wasser von noch anhaftendem Honig und Unreinigkeiten befreit, schliesslich die geschmolzene Masse in flache Gefässe ausgegossen und in Form von Kuchen (Wachsböden) in den Handel gebracht.

Als solches bildet es eine citronengelbe, oft helle, oft mit einem Stich ins Graue erscheinende Masse von honigartigem Geruch und balsamartigem Geschmack.

Bei niederer Temperatur ist das Wachs spröde, sein Bruch feinkörnig; beim Kauen setzt es sich nicht an die Zähne; in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst es sich bei geringem Erwärmen und lässt sich leicht mit festen und flüssigen Fetten des Tier- und Pflanzenreiches zusammenmischen. Äther löst bei mittlerer Temperatur nur die Hälfte des Wachses auf, Benzol nur etwa 20%. Mit dünnen Lösungen der kaustischen und kohlensauren Alkalien erhitzt, lässt es sich nicht verseifen, dagegen wird dasselbe durch alkoholische Kalilauge verseift, wobei Myricylalkohol frei wird.

Zum Kochen erhitzt, verdampft das Wachs teilweise, indem eine weissliche Substanz, die sogenannte Wachsbutter, übergeht; bei stärkerem Erhitzen findet eine Zersetzung statt, ohne dass indes Acrolein-Geruch auftritt.

Durch Bleichung an der Sonne, oft unter Zusatz fremder Körper wie Weinstein, Alaun, Borax etc. wird das weisse Wachs erhalten, welches sich dem gelben gegenüber verhält wie ranziges Fett zu frischem. Recht häufig sind dem weissen Wachs noch fremde Fettsorten wie Talg, Paraffin und Erdwachs beigemengt. Aber auch das gelbe Wachs ist als Rohware wie auch in der Kerzenfabrikation sehr häufig Verfälschungen unterworfen und zwar in rohester Weise durch Zusatz von beschwerenden Mineralstoffen, ferner auch durch Wasser, Talg, Stearinsäure, Japanwachs, Karnaubawachs, Harz, Paraffin und Ceresin.

Das Bienenwachs besteht aus einem Gemisch von $14\,^{0}/_{0}$ Cerotinsäure und $86\,^{0}/_{0}$ Myricin (Palmitinsäure-Myricyläther) neben geringen Mengen unbekannter Kohlenwasserstoffe.

1. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Das specifische Gewicht wird wie bei den Fetten (S. 386) bestimmt, oder in der Weise, dass durch Vermischen von Alkohol und Wasser eine Flüssigkeit hergestellt wird, in der ein Stückchen des zu prüfenden Wachses sich bei 15° in der

Mitte derselben gerade schwebend erhält, ohne weder an die Oberfläche zu steigen, noch zu Boden zu sinken. Es ist darauf zu achten, dass an dem eingetauchten Stückchen keine Luftbläschen haften bleiben.

Das specifische Gewicht des gelben und weissen Wachses liegt zwischen 0,965—0,975, jedoch scheinen auch manche Sorten bis 0,955 herabzusinken. Ein geringeres specifisches Gewicht lässt das Vorhandensein von Talg vermuten.

2. Schmelspunktbestimmung.

Der Schmelzpunkt des gelben Wachses liegt zwischen $63,5-64,5^{\circ}$, des weissen Wachses zwischen $64.0-65^{\circ}$

Die Ermittelung desselben geschieht, wie bei festen Fetten (S. 387) beschrieben ist, vermittelst eines an einem Thermometer befestigten Kapillarröhrchens.

8. Prüfung auf mineralische Substanzen und Stärke.

Etwa 0,5 g Wachs werden in 5 ccm Chloroform unter geringem Erwärmen gelöst. Bei Gegenwart von fremden mineralischen Körpern oder Stärke verraten sich diese Körper durch eine starke Trübung oder durch einen Bodensatz, in dem die Art der stärkehaltigen Stoffe durch das Mikroskop leicht nachzuweisen sein wird.

Durch Veraschen einer anderen Probe Wachs erfährt man den Gehalt an mineralischen Bestandteilen, welche letztere auf Gips, Schwerspat, Kreide, Bleiglätte etc. zu prüfen sein würden.

Verfälschungen dieser Art sind jedoch selten, häufiger sind die mit anderen Fetten und Kohlenwasserstoffen.

4. Bestimmung der freien Säure und der Verseifungszahl.

Zum Nachweis der Reinheit bezw. eines Zusatzes fremder fettartiger Stoffe ist die Bestimmung der freien Säure und die Verseifungszahl des Palmitinsäure-Esters von grösstem Wert, da die Menge des zur Neutralisation der freien Säure verwendeten Kalihydrates, sowie des zur vollständigen Verseifung verbrauchten Kalihydrates und ferner das Verhältnis dieser erhaltenen Zahlen zu einander bei einem reinen Wachs konstante Werte sind oder doch nur innerhalb ganz geringer Grenzen schwanken.

Nach v. Hübl werden von dem durch Umschmelzen gereinigten Wachs 3—4 g in einem Erlenmeyer-Kolben mit 20 ccm Alkohol von 95% im Wasserbade zum Sieden erhitzt, mit einigen Tropfen Phenolphtalein-Lösung versetzt und siedend heiss unter tüchtigem Umschwenken mit alkoholischer ½-Normal-Kalilauge, wie sie zur Köttstorfer'schen Zahl verwendet wird, die vorher gegen ½-Normal-Salzsäure eingestellt sein muss, titriert. Da häufig während dieser Operation bereits ein Festwerden der Masse eintritt, hat man die schwachrot erscheinende Flüssigkeit nochmals zu erwärmen, und falls die Färbung verschwindet, noch so viel Kalilauge zuzusetzen, bis die rötliche Farbe in der Flüssigkeit bestehen bleibt.

Die auf diese Weise zur Sättigung der freien Säure für 1 g des angewendeten Wachses gebrauchten Milligramme KOH bezeichnet man als Säurezahl.

Hierauf fügt man noch 20 ccm derselben Kalilauge hinzu, erwärmt behufs vollständiger Verseifung unter Ersatz des verdampften Alkohols durch neutralen Alkohol noch $^3/_4$ —1 Stunde auf dem Wasserbade und titriert siedend heiss unter tüchtigem Umschwenken und nötigenfalls unter wiederholtem Erwärmen den Überschuss des Alkalis durch $^1/_2$ -Normal-Salzsäure zurück.

Die zur Verseifung der Esterverbindung von 1 g des angewendeten Wachses verbrauchten Milligramme KOH bezeichnet man als Ätherzahl.

In reinem gelbem Bienenwachs wurde die Säurezahl zwischen 19-21, die Ätherzahl zwischen 78-76 liegend gefunden. Das Verhältnis dieser beiden Zahlen ist 1:3,6 bis 1:3,8, im Mittel 1:3,75.

Bei weissem Wachs steigt die Säurezahl auf 20—24, die Ätherzahl ist 74,5 bis 76,5, im Durchschnitt jedoch auch, wie bei gelbem Wachs, 20 bezw. 75, so dass auch das Verhältnis wie 1:3,75 bestehen bleibt.

Bei allen Fetten, die zur Fälschung des Bienenwachses dienen, sind die nach jener Methode erhaltenen Resultate wesentlich andere, wie folgende Tabelle zeigt:

		 `	 Säurezahl	Ätherzahl	Verhältniszahl
Japanwachs			20	200	1:10
Carnaubawachs			4	75	1:19
Talg			4	176	1:44
Stearinsäure			195	0	195:0
Harz			110	1,6	1:0,015
Paraffin, Ceresin			0	Ó	0
Gelbes Bienenwachs			20	75	1:3,75
Weisses Bienenwachs			20—24	74,576,5	

Ergiebt die Untersuchung eines Wachses jene Zahlen und sind auch specifisches Gewicht und Schmelzpunkt nicht abweichend, so darf man die Probe als rein ansehen.

Liegt dagegen die Verseifungszahl unter 72, die Esterzahl unter 19, und verhalten sich die gefundenen Zahlen dennoch wie 1:3,75, so ist ein indifferenter Körper (Paraffin oder Ceresin) zugesetzt.

Ist dagegen das Verhältnis grösser als 1:3,8, also die Ätherzahl eine höhere, so ist Japanwachs, Carnaubawachs oder Talg zugesetzt.

Erhält man eine höhere Säurezahl als 24, so dass das Verhältnis kleiner wird als 1:3,6, so ist ein Zusatz von Harz oder Stearinsäure anzunehmen.

Hehner verfährt in ähnlicher Weise, jedoch unterscheidet sich seine Methode dadurch, dass derselbe statt des Äthylalkohols Methylalkohol verwendet und die Resultate nicht in mg KOH angiebt, sondern die in der Probe enthaltenen Gewichtsprozente Cerotinsäure und Myricin unter der Annahme berechnet, dass 1 ccm Normallauge 0,41 g Cerotinsäure neutralisiert und 0,676 g Myricin verseift. Dabei wurden gefunden:

Cerotinsäure 12,17—15,91 $^{\rm 0}/_{\rm 0}$, im Durchschnitt 14,40 $^{\rm 0}/_{\rm 0}$, Myricin . . 85,95—96,02 $^{\rm 0}/_{\rm 0}$, im Durchschnitt 88,09 $^{\rm 0}/_{\rm 0}$.

Hat man nach der Hübl'schen Methode die Anwesenheit eines fremden Körpers festgestellt, so kann man auf den mutmasslichen Körper noch durch nachfolgende Reaktionen (6—9) prüfen.

Rud. Benedikt und Karl Mangold¹) empfehlen Abänderung der Hüblschen Methode, da sie nicht auf alle, besonders nicht auf ceresinhaltige Wachsarten anwendbar ist: nämlich zu bestimmen:

¹⁾ Chem. Zeitung 1891, S. 475.

- 1. Säurezahl nach Hübl, aber mit etwa 7—10 g der Probe, welche 5 bis 7 ccm ¹/₂-Normal-Lauge bedarf; sonst werden die Titrierfehler zu gross.
- 2. Gesamtsäurezahl. Das Wachs ist erst zu reinigen, "aufzuschliessen". Ungefähr 20 g KOH werden mit 15 ccm Wasser bis zum Sieden erhitzt, ca. 20 g der vorher geschmolzenen Probe zugesetzt und unter stetem Umrühren 10 Minuten schwach weiter erhitzt; die Mischung wird mit 200 ccm Wasser verdünnt, erwärmt, mit 40 ccm verdünnter HCl versetzt, gekocht, bis die aufschwimmende Schicht völlig klar ist, und der erkaltete Wachskuchen durch dreimaliges Auskochen mit Wasser, dem man das erste Mal etwas HCl zusetzt, gereinigt. Die Verseifung wird als eine stets vollständige bezeichnet. Der abgehobene Kuchen wird mit Filtrierpapier getrocknet, filtriert, von diesem erkalteten Wachs 6—8 g in säurefreiem Alkohol unter Erwärmen gelöst und nach Zusatz von Phenolphtalein nach Hübl titriert.

Nach Hübl ist die Verhältniszahl aus Ätherzahl und Säurezahl — 3,75, nach Benedikt und Mangold ist die Verhältniszahl aus Säurezahl und Gesamtsäurezahl — 3,64. Ist für gelbes Wachs die Säurezahl — 18, die Verseifungszahl — 90, die Gesamtsäurezahl — 88, so ist dasselbe noch nicht als verfälscht anzusehen. 1)

5. Bestimmung der Jodzahl.

Mansfeld²) empfiehlt bei der Untersuchung von Bienenwachs auch die Feststellung der Jodabsorption nach Buisine. Zur Bestimmung werden verwendet 1—2 g Wachs, 25 ccm Chloroform und 10 ccm der Hübl'schen Jodlösung (vergl. S. 394).

Jodzahl	bei	gelbem	Wachs	8—11	°/0	Jodzahl	bei	Paraffin	1,73,10/0
•	99	weissem	••	4—7	,.	**	77	Unschlitt .	27—40 "
77	,,	Japan-	**	67,55	, ا ا	••		Stearinsäure	4 ,
*	,-	Carnauba	l- "	7-9	,,	,,		Harz	135,6 "
	••	Ceresin		00.6	.				

6. Bestimmung von Ceresin und Paraffin.

Bei weniger als $6^{\,0}/_0$ Ceresin oder Paraffin wird die Bestimmung dieser Kohlenwasserstoffe nach Karl Mangold $^{\,8}$) zweckmässig nach der Methode von Buisine ausgeführt.

2—10 g geschmolzenes Wachs werden mit Kalikalk verseift, die Seife nach dem Erkalten pulverisiert, mit der dreifachen Menge Kalikalk gemischt und diese Mischung in einer birnenförmig aufgeblasenen Eprouvette 2 Stunden bei 250° er-

¹) S. Weinwurm fand in einem ihm als Naturwachs eingelieferten Wachs Säurezahl = 17,8, Ätherzahl = 74,5, Verseifungszahl = 92,3, Verhältniszahl = 4,2. Die niedrige Säurezahl und die hohe Verhältniszahl würden nach den bisherigen Erfahrungen auf eine Fälschung schliessen lassen, was in diesem Falle nach Weinwurm nicht zulässig war. Solange aber nur eine Abweichung nachgewiesen ist, dürfte es sich nicht empfehlen, von den obigen Grenzwerten abzugehen.

²⁾ Chem. Zeitung 1894, S. 1592.

⁸) Ebendort 1891, S. 797.

hitzt. Dann lässt man erkalten, pulvert die festgebackene Masse erst für sich, später auch die Eprouvette, und zieht das Pulver mehrere Stunden im Soxhletschen Extraktionsapparat mit Petroläther aus. Letzterer wird verdunstet und die Kohlenwasserstoffe bei 110° getrocknet und gewogen.

Hiernach Gesamtsäurezahl S des verwendeten Wachses Sm = $\frac{100 \text{ S}}{100 - \text{C}}$

7. Prüfung auf Harz (Fichtenharz).

Wachs mit 5—10% Fichtenharz giebt beim Erhitzen tiber 110% einen Geruch nach Terpentindämpfen. Auch prüft man auf Harz in der Weise, dass man 5 g Substanz mit 20 ccm roher Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,32—1,33) zum Sieden erhitzt und darauf mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Nach Zusatz von so viel Ammoniak, dass die Flüssigkeit danach riecht, erscheint letztere bei Gegenwart von Harz infolge gebildeter Nitroprodukte mehr oder weniger rot bis rotbraun, während reines Wachs nur eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit liefert.

Oder man kocht die Wachsprobe mit der 15 fachen Menge $50\%_0$ igen Alkohols und filtriert. Das klare Filtrat darf mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt nicht trübe werden; schon bei einem Gehalt von $1\%_0$ Harz soll Trübung eintreten.

8. Prüfung auf Pfianzenwachs und sonstige Zusätze.

Für den qualitativen Nachweis eignet sich am besten die Vorschrift der Pharmakopoc: 1 g Wachs wird mit 10 ccm Wasser und 3 g Soda erhitzt und die Flüssigkeit erkalten gelassen. Beim reinen Wachs wird dieses ausgeschieden und erscheint die Flüssigkeit nur opalisierend: Beimengungen geben eine Emulsion, die sich innerhalb eines Tages nicht in eine feste und eine klare flüssige Schicht scheidet.

9. Prüfung auf Paraffin.

Das Paraffin kann in der Weise nachgewiesen werden, dass 1--2 g Wachs mit 60-80 ccm rauchender Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben so lange erwärmt werden, bis kein Schäumen der schwarzgefärbten Flüssigkeit mehr eintritt. Etwa vorhandenes Paraffin wird durch konzentrierte Schwefelsäure nicht wesentlich angegriffen, während Wachs und Fett vollständig zerstört sind.

Nach dem Verdünnen der schwarzen Masse mit Wasser lässt sich nun vorhandenes Paraffin mit Petroläther ausschütteln und nach dem Abdestillieren des letzteren in einem tarierten Kölbchen wägen.

- S. Weinwurm 1) prüft auf Paraffin und Ceresin in folgender Weise:
- 5 g (nötigenfalls) filtriertes Bienenwachs werden mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ Alkoholkali vollständig unter gleichzeitigem Abdampfen des Alkohols verseift, die verseifte Masse mit 20 ccm

unter gleichzeitigem Abdampfen des Alkohols verseift, die verseifte Masse mit 20 ccm Glycerin versetzt, bis zur vollständigen Lösung im Wasserbade erwärmt, noch einige Zeit darin weiter erwärmt und dann 100 ccm kochend heisses Wasser hinzugefügt. Bei echtem Bienenwachs ist die erhaltene Lösung mehr oder weniger klar, durchsichtig bis durchscheinend, so dass ein mit normaler Letterngrösse bedrucktes, unter den Kolben gelegtes Papier durch die Lösung vollständig leserlich ist; bei Vorhandensein von nur 5% Ceresin oder Harz ist die Lösung trübe und das Lesen der Druckschrift durch diese nicht mehr möglich. Ein Zusatz von 8% Ceresin bringt schon einen starken Niederschlag hervor.

¹⁾ Chem. Zeitung 1897, S. 519.

Rohstoffe und Erzeugnisse der Zuckerfabrikation.

I. Zuckerrübe.

Eine vollständige Untersuchung der Zuckerrübe (Bestimmung des Wassers, Proteins etc.) erfolgt wie bei Wurzelgewächsen überhaupt nach S. 242. Für technische Zwecke gelten folgende besondere Untersuchungsmethoden:

1. Bestimmung des Zuckers in der Rübe.

Zur direkten Bestimmung des Zuckers in der Zuckerrübe dienen jetzt folgende Methoden:

a) Die Alkoholbreipolarisation von Stammer.

Die Methode erfordert einen durch besonders hierzu eingerichtete Maschinen herstellbaren, "unfühlbaren, geschliffenen Brei", wobei man entweder die ganzen Rüben, die Hälfte oder ein Viertel einergrösseren Anzahl Rüben verwendet.

Als solche Maschinen können dienen die Rübenmühle von Luckow, oder die Pellet-Lomont'sche Reibe mit Keil'scher Scheibe, oder die für Hand und Dampfbetrieb eingerichtete Rüben- und Schnitzelschleifmaschine von Kiehle.¹)

Erstere hat folgende Einrichtung:

- F die aus hartem Gussstahl gefertigte Schleifscheibe (sogen Fraiser), unten durch die Rübenvorlage R zum Teil verdeckt.
- S = Sammelkasten für den geschliffenen

Fig. 168.

- k der direkte obere Antrieb mit dem Kugelausrücker a.
- K = der Antrieb mittelst Vorgelege und dem hierzu gehörigen Ausrücker mit Bremse A.

H - Handantrich.

¹⁾ Bei den zur Samenzucht dienenden Rüben (Mutterrüben) darf den zu untersuchenden Rüben zur Ermittelung des Zuckergehaltes nur ein geringer Anteil entnommen werden, damit das demnächstige Wachstum nicht geschädigt wird; man benutzt hierfür zweckmässig die von der Firma Keil & Dolle in Quedlinburg patentierte Samenrüben-Bohrmaschine.

Für die Ausführung der Untersuchung wird in einer passend geformten Neusilberschale die doppelte oder 3fache Menge der für die einzelnen Polarisationsapparate giltigen Normalgewichte für 200 oder 300 ccm Flüssigkeit abgewogen, nämlich:

für Saccharometer von	Normalgewichte
Soleil-Ventzke-Scheibler	26,048 $g \times 2 = 52,096$ (rund 52,1 g
Soleil-Duboscq	$16,350 \text{ , } \times 2 = 32,700$
Wild mit Zuckerskala	
Mitscherlich, Wild und Laurent mit Kreisg	rad-
teilung	15,000 2 = 30,000.

Die abgewogene Menge geschliffenen Rübenbreies spült man mittelst einer Spritzflasche mit Alkohol von 90% in einen mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenen Messkolben von 200 ccm (oder besser von 201,2 ccm für das erste Saccharometer), fügt zu dem Inhalt des Kolbens 4 ccm Bleiessig hinzu, schwenkt um, füllt bis zur Marke mit Alkohol auf und mischt das mit Glasstopfen versehene Kölbehen durch kräftiges Schütteln tüchtig durch. Schon nach wenigen Minuten kann filtriert — wobei der Trichter zur Vermeidung von Verlusten durch Verdunstung bedeckt wird — und das klare Filtrat im 200 mm-Rohr polarisiert werden.

Hat man die Korrektion für das Volumen des Markes nicht gleich an dem Messkolben durch eine entsprechende Grösse angebracht, sondern genau auf 200 ccm aufgefüllt, so muss man die abgelesene Anzahl Grade um das Volumen des Markes vermindern, also bei Anwendung von 52,1 g Rübenbrei mit 1,2 ccm Mark mit 0,994 multiplizieren, also wenn abgelesen sind 14,7°, so beträgt der Zuckergehalt der Rübe

 $14,7 \times 0,994 = 14,61 \, ^{\circ}/_{0}$

Hat man nicht die für die einzelnen Apparate giltigen Normalgewichte, sondern andere Gewichtsmengen oder ein Saccharimeter mit Kreisgradteilung angewendet, so ist zu berücksichtigen, dass nach S. 216 bei 17,5° im 200 mm-Rohr 1° Drehung entspricht:

im Polarisationsapparat von	g Rohrzucker in 100 ccm Lösung	g Dextrose in 100 ccm Lösung		
Mitscherlich, Laurent, Wild mit Kreisgradteilung	. 0,75 g	0,9434 g		
Soleil-Ventzke-Scheibler Schmidt und Hänsch mit Zuckerskala.	0,26048 "	0 ,3268 ,		
Soleil-Duboscq	. 0.16350	0.2051		

Hat man z. B. $60\,g$ Rübenbrei in 200 ccm Alkohol angewendet und im Mitscherlichschen (Halbschatten-) Apparat im 200 mm-Rohr $5^{\,0}$ 38' abgelesen, so berechnet sich der Zuckergehalt in der Rübe zu

$$\frac{5.63 \times 0.75 \times 100}{30} = 14.07$$
 und $14.07 \times 0.993^{\circ} = 13.97^{\circ} /_{0}$.

Bei den Apparaten von Ventzke-Soleil-Scheibler und von Soleil-Duboscq wird einfaches weisses helles Lampenlicht in 5—10 cm Entfernung vom

¹) Das Mark von 52,1 g Rübenbrei nimmt nämlich 1,2 ccm Raum ein. Wenn man nur auf 200 ccm auffüllt, so hat man in Wirklichkeit nur 200 — 1,2 = 198,8 ccm Flüssigkeit, muss daher die Polarisationsgrade um $\frac{198,8}{200}$ vermindern, d. h. mit 0,994 multiplizieren.

²) Korrektion für Mark, welches pro 60 g Rüben = 1,4 ccm beträgt; daher in 200 ccm nur 198,6 ccm zuckerhaltiger Alkohol, also $\frac{198,6}{200} = 0,993$.

Rohr angewendet; bei dem Wild'schen Polaristrobometer und den Halbschattenapparaten dagegen homogenes, gelbes Licht, welches durch Einbringen von Chlornatrium in die nichtleuchtende Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners erzeugt wird.

Die Farbenapparate werden aber durch die Halbschattenapparate immer mehr verdrängt.

Als Durchschnittstemperatur der Lösungen gilt 17,5°, d. h. die Zuckerlösungen mit den Normalgewichten pro 100 ccm drehen bei 17,5° der Lösung um 100° der Zuckerskala; weicht die Temperatur der letzteren erheblich hiervon ab, so ist event. eine entsprechende Korrektion anzubringen.

Fehlt es ferner an einer Maschine, um den für diese Methode feingeschliffenen Rübenbrei herzustellen, ist man also gezwungen, entweder durch Handreiben oder gewöhnliche Reibemaschinen einen gröberen Brei anzuwenden, so digeriert man unter wiederholtem Umschütteln längere Zeit mit kaltem Alkohol, wobei dann der Bleiessig gegen Ende der kalten Digestion zugesetzt wird, oder man verfährt_nach einem der zwei folgenden Verfahren:

b) Das Scheibler'sche Extraktions-Verfahren.

Hiernach wägt man 30—40 g der mittelst einer Hackmaschine fein zerteilten Schnitzel auf einem Tarierblech ab und bringt sie verlustlos in einen Heberextraktionsapparat (siehe Fettbestimmung S. 207), dessen Boden bezw. dessen Heberohröffnung am Boden man mit einer Scheibe von dünnem, losem Filz bedeckt hat; in das zum Apparat gehörige Messkölbchen, welches in dem verengten Teile des Halses die Marke 100 ccm trägt und besonders für diese Zwecke angefertigt wird, giebt man 75 ccm absoluten Alkohol, spült mit einem kleinen Teil hiervon die auf dem Tarierblech hängenden Rübenbreireste in das Extraktionsrohr, giesst noch so viel Alkohol nach, bis das Niveau der Flüssigkeit sich nahezu in gleicher Höhe mit der oberen Heberkrümmung befindet, darauf verbindet man das Messkölbchen mit dem Extraktionsapparat und Kühler, erhitzt den Alkohol entweder mit kleiner Flamme oder besser im kochenden Wasserbade und zieht 1—2 Stunden aus, bis aller Zucker gelöst ist.

Nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes am Apparat entfernt man das Kölbchen, setzt die nötige Menge Bleiessig zu, füllt bis zur Marke mit absolutem Alkohol auf, durchschüttelt, filtriert unter Bedecken des Trichters mit einem Uhrglase durch ein trocknes Filter und polarisiert wie üblich im 200 mm-Rohr. Die gefundenen Drehungsgrade multipliziert mit 0,26048 (bei Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat), oder 0,1635 (bei Soleil-Duboscq) oder 0,75 (beim Halbschattenapparate mit Kreisgradteilung etc.) geben die Menge Zucker in der angewendeten Menge Rübenbrei. Angenommen, es sind angewendet 40,50 g Rübenbrei, das alkoholische Filtrat polarisierte 19,2° im S.-V.-Sch., so sind darin 19,2×0,26048 = 5,00 g Zucker ent-

halten oder in 100 Rübe
$$\frac{5,00 \times 100}{40,50} = 12,34 \, {}^{0}/_{0}$$
 Zucker.

c) Warme Alkohol-Digestion nach Tollens-Rapp-Degener.

Ein Vielfaches der Normalgewichte für die einzelnen Apparate (nach S. 444), also z. B. 26,048 × 2 = 52,096 g oder 52,1 g (für den Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat) von dem mittelst der "Schnitzelmühle" zerkleinerten Rübenbrei wird in einen 200 ccm-Kolben, dessen Marke möglichst tief unten liegt, verlustlos einge-

füllt und mit Alkohol übergossen, bis der Kolben zu etwa $^4/_5$ gefüllt ist. Der Kolben wird mit einem gut passenden Korkpfropfen verschlossen, welcher ein weites, als Rückflusskühler dienendes Glasrohr trägt, dann in einem Wasserbade 15 bis 20 Minuten lang im ruhigen Sieden des Alkohols gehalten. Hiernach nimmt man den Kolben heraus, spült Kork und Rohr mit 90 grädigem Alkohol ab und füllt, ohne abzukühlen, mit Alkohol bis etwa 1 cm hoch über die Marke. Durch abermaliges nur etwa 2 Minuten anhaltendes Einstellen des Kolbens in das heisse Wasserbad — bis Blasen im Alkohol aufzusteigen beginnen — lässt man den Inhalt sich mischen, nimmt sodann heraus, lässt etwa $^1/_2$ — $^3/_4$ Stunde an der Luft erkalten, bringt durch Einstellen in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur, setzt 10 bis 15 Tropfen Bleiessig zu, füllt das gesunkene Volumen mit Alkohol wieder bis zur Marke auf, mischt durch Umschütteln, filtriert und polarisiert im 200 mm-Rohr wie vorhin bei a und b.

d) Die kalte Wasser-Digestion von Pellet.

Von dem, wie bei der Alkoholbrei-Digestion auf S. 443, hergestellten feingeschliffenen Rübenbrei werden die Normalgewichte, also 26,048 g für Ventzke-Soleil etc. (S. 444), oder ein Vielfaches (jedoch nicht mehr als 30 g für 200 ccm) abgewogen und mit Hilfe eines recht weiten, langen Neusilbertrichters in einen 200 ccm-Kolben gefüllt. Der abzuwiegende Rübenbrei muss recht innig gemischt und von kleinen Wurzeln, Fasern etc. befreit sein, was man entweder durch Auslesen mit der Pincette oder dadurch erreicht, dass man den Brei durch ein grobes Sieb mit 4--5 mm Maschenweite drückt.

Nachdem der Rübenbrei unter Nachspülen mit Wasser in den Kolben gebracht ist, setzt man 4—5 ccm Bleiessig (in der Regel 5 ccm auf je 26,048 g) zu, entfernt den Schaum durch 1—3 ccm Äther, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt kräftig durch, filtriert und polarisiert nach Zusatz von 1—2 Tropfen Essigsäure womöglich im 400 mm-Rohr.

Wird im 200 mm-Rohr polarisiert, so sind, weil man das Normalgewicht nicht auf 100 sondern 200 ccm gefüllt hat, die Drehungsgrade mit 2 zu multiplizieren. Für das Mark werden hier 1,35 ccm für 26,048 g Rübenbrei gerechnet, weshalb die Drehungsgrade bezw. der Zuckergehalt mit 0,9933 zu multiplizieren sind.

Man kann diese Rechnung auch dadurch umgehen, dass man den Brei statt in ein 200 ccm-Kölbchen in ein solches füllt, dessen Marke 201,2 ccm anzeigt.

e) Die heisse Wasser-Digestion von Pellet.

Wenn man die Rüben nicht zu einem feinen Brei hat schleifen können, sondern gröberen Rübenbrei anwendet, so kann man auch hier wie bei der Alkoholbrei-Polarisation mit heissem Wasser digerieren. Die Normalmenge Brei wird in den Kolben gegeben, mit 4-5 ccm Bleiessig versetzt, der Kolben bis zu 4/5 mit Wasser aufgefüllt und 1/2-1 Stunde bei 75-80 im Wasserbade erwärmt; darauf kühlt man ab, entfernt den Schaum durch Äther, füllt bis zur Marke auf. filtriert und polarisiert nach Zusatz von 1-2 Tropfen Essigsäure wie üblich.

Alle diese Methoden, Alkohol- wie Wasser-, kalte wie warme Digestion, liefern gute und übereinstimmende Resultate, wenn die angegebenen Vorschriftsmassregeln beachtet werden.

2. Untersuchung des Saftes.

Dieses ältere, jetzt kaum mehr angewendete Verfahren der Untersuchung der Zuckerrüben für technische Zwecke besteht darin, dass man die von Wurzelfasern.

Rübenköpfen und anhaftender Erde etc. befreiten Rüben¹) entweder zu feinem Brei zerreibt oder mit einer kleinen Schnitzelmaschine zu Schnitzeln zerschneidet, Brei oder Schnitzel zwischen geeigneten dichten Presstüchern mittelst einer Spindeloder hydraulischen Presse gehörig auspresst, den in einer Flasche gefüllten Saft durch Evakuieren mittelst der Wasserstrahlpumpe von Luft befreit und den Saft zu folgenden Bestimmungen benutzt:

a) Specifisches Gewicht. Dieses kann mit dem Pyknometer oder noch bequemer mit der Westphal'schen Wage ermittelt werden (vergl. unter Milch S. 342). Unter Umständen wägt man die zur Polarisation abgemessenen 100 oder 50 ccm des Saftes und erfährt auf diese Weise gleichzeitig das specifische Gewicht. Auch kann man hierfür gute Aräometer verwenden; für Zuckerlösung insbesondere hat Balling eigene Aräometer angefertigt, welche nicht das specifische Gewicht, sondern direkt die Zuckerprozente angeben und daher "Saccharometer" genannt werden; hätte man z. B. eine reine Zuckerlösung von 1,07441 specifischem Gewicht, so würde die Skala des Saccharometers an dem Punkt, bis zu welchem dasselbe in jene Lösung einsinkt, die Zahl 18,0 tragen, die Lösung also in 100 Gewichtsteilen — 18,0 Teile Zucker enthalten.

Später hat Brix die Saccharometer-Skala von Balling aufs neue berechnet und revidiert; indes haben sich nur geringe Differenzen herausgestellt, welche für die Praxis keine Bedeutung haben. Saccharometer-Grade (oder Zucker-Prozente) nach Balling und Brix sind daher im wesentlichen gleich, indes werden die nach dem specifischen Gewichte abgelesenen Zucker-Prozente bei Rübensäften allgemein als "Grade Brix" aufgeführt. Über die den einzelnen specifischen Gewichten entsprechenden Grade Brix und Beaumé vergl. am Schluss Tabelle XII und XIII.

Selbstverständlich bedeuten die für Zuckerrübensaft-Lösung gefundenen Grade Brix nicht reinen Zucker, sondern schliessen auch die "Nichtzuckerstoffe" mit ein; sie geben daher einen mehr oder weniger genauen Ausdruck für "gesamte feste Stoffe" des Saftes. Um die wirkliche Zuckermenge des Saftes zu finden, wird ein weiterer Teil des Saftes:

b) zur Bestimmung des Rohrzuckers durch Polarisation verwendet. 100 ccm des Rübensaftes werden in einem Kölbchen, in dessen Hals sich eine Marke für 100 ccm und eine solche für 110 ccm befindet, genau bis zur zweiten Marke — event. unter Anwendung von etwas Äther zur Beseitigung des Schaumes — mit 10 ccm Bleiessig (die Bereitung siehe am Schluss unter Lösungen) versetzt, tüchtig durchgemischt und 10 bis 15 Minuten ruhig hingestellt. Statt 100 ccm Saft kann man auch 50 ccm und 5 ccm Bleiessig nehmen. 9)

Der geklärte Saft wird durch ein trocknes Faltenfilter filtriert und alsbald polarisiert; um die durch Zusatz von Bleiessig bewirkte Verdünnung auszugleichen, polarisiert man im 220 mm-Rohr, oder wenn man in einem 200 mm-Rohr polarisiert, erhöht man die Zahl um 1/10.

In den Zuckerfabriken wird für gewöhnlich der Polarisationsapparat von Soleil-Ventzke-Scheibler angewendet, bei welchem 1 Grad Drehung im 200 mm-Rohr 0,26048 g Rohrzucker in 100 ccm der polarisierten Flüssigkeit entspricht.

Hat man daher für einen Zuckersaft im 200 mm-Rohr 52,80 Drehung gefunden, so berechnet sich der Zuckergehalt in 100 Raumteilen Saft wie folgt:

 $52.8 + 5.28 = 58.08 \times 0.26048 = 15.13$ g Zucker in 100 ccm Saft.

Um hieraus den Zuckergehalt in Gewichtsprozenten des Saftes zu finden, muss man diese Zahl noch durch das specifische Gewicht des Saftes dividieren; ist das letztere zu

¹⁾ Hat man eine grössere Anzahl Rüben, so nimmt man entweder nur die Hälfte oder ein Viertel der der Länge nach geteilten Rübe.

²⁾ Sollten die Rübensäfte auf diese Weise nicht klar werden, so misst man mit der Pipette 100 oder 50 ccm ab und versetzt diese in einem Kölbehen mit der doppelten Menge Bleiessig-Lösung; die gefundenen Grade müssen dann statt um 1/10 um 1/6 erhöht werden.

1,07397 (entsprechend 17,9° Brix) gefunden, so sind: $\frac{15,13}{1,07397} = 14,08$ Gewichtsprozente Zucker im Saft.

Für den Fabrikbetrieb hat man besondere Hilfstabellen berechnet, aus denen unter gleichzeitiger Hinzuziehung der bezüglichen specifischen Gewichte der Zuckergehalt ohne weiteres in Gewichtsprozenten ersehen werden kann; die Schmitz'schen Tabellen tragen dabei der (allerdings geringen) Veränderlichkeit der specifischen Drehung Rechnung.

Für die anderen Polarisationsapparate gelten die S. 444 angegebenen Drehungswerte.

Anm. Da der durch Bleiessig entstehende Niederschlag einen nicht unbedeutenden Raum einnimmt, so wird die im Messkölbchen bis zur Marke verdünnte Zuckerlösung ein etwas geringeres Volumen als 100 bezw. 50 ccm besitzen; sie ist daher zu konzentriert und fällt bei Zuckerrübensäften der abgelesene Zuckergehalt um etwa 0,15—0,17%, bei Füllmassen, bei Zuckern 2. und 3. Produktes um 0,25%, bei Melassen um 0,63%, zu hoch aus. Um diese Zahlen muss daher das Resultat der Analysen vermindert werden, um ganz richtige Zahlen zu erhalten.

Statt Bleiessig wird auch nach Scheiblers Vorgange wohl Thonerdehydrat¹) als Klärmittel angewendet; dasselbe eignet sich aber mehr zur Beseitigung von Trübungen als zum Entfernen von Farbstoffen.

Wird eine zuckerhaltige Flüssigkeit durch Bleiessig allein nicht hell und klar, so wendet man auch wohl gleichzeitig Knochenkohle an; hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass letztere je nach ihrer Beschaffenheit eine verschiedene Menge Zucker absorbiert. Man muss daher in jedem Falle das Absorptionsvermögen der Knochenkohle gegen reine Rohrzuckerlösungen feststellen und darnach eine Korrektion anbringen; 3—6 g getrocknete Knochenkohle absorbieren z. B. aus Zuckerlösungen mit den Normalgewichten Zucker (siehe unten) zwischen 0,3—0,5 % Zucker, und sind daher die Resultate um diese Zahlen zu erhöhen.

c) Bestimmung der Nichtzuckerstoffe (Wasser) und des Reinheitsquotienten. Unter "Reinheitsquotienten" versteht man die Zahl, welche angiebt, wie viel Prozente Zucker in 100 Gewichtsteilen Trockensubstanz des Saftes enthalten sind. Ein Rübensaft ist daher um so besser, je grösser dieser Quotient ist, und umgekehrt.

Für gewöhnlich betrachtet man die Angabe der Brix'schen Spindel oder die nach dem specifischen Gewicht abgelesenen Saccharometergrade als Angabe der Trockensubstanz des Saftes und berechnet, wenn wie oben für einen Zuckersaft 18,0° Brix und 14,08° o Zucker gefunden sind, den Reinheitsquotienten nach der Gleichung:

$$x:100 = 14,08:18,0$$
, oder $x = \frac{100 \times 14,08}{18,0} = 78,2^{0}/_{0}$.

Dieses ist aber nur der scheinbare Reinheitsquotient; um den wirklichen Reinheitsquotienten zu finden, muss man den Gehalt des Rübensaftes an Wasser bezw. an Trockensubstanz direkt ermitteln.

Man bringt zu dem Zweck in trockne flache Porzellanschälchen etwa 20 g abgesiebten geglühten Quarzsand und ein entsprechend kleines Glasstäbehen, wägt, giebt 10 bis 20 ccm Rübensaft hinzu, wägt wieder und stellt das Ganze nach innigem Vermischen des Saftes mit dem Sand in einen Trockenschrank; lässt sich der Zuckersaft nicht gleich mit dem Sand innig vermengen, so stellt man 15—30 Minuten in den Trockenschrank, bis der Saft flüssiger geworden ist, verreibt alsdann die Masse miteinander und trocknet bei 105—110° bis zur Konstanz des Gewichtes.

Die Differenz zwischen der Summe Wasser + Zucker von 100 giebt die Menge Nichtzucker; also ist z. B. der Wassergehalt zu 82,42% gefunden, so ist

¹) Dasselbe wird durch Fällen von Aluminiumsulfat oder Alaun mit Ammoniak und Auswaschen des Niederschlages bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewonnen.

oder wirklicher Reinheitsquotient $\frac{14,08 \times 100}{17,58} = 80,09^{\circ}/_{\circ}$.

Durch Multiplikation des gefundenen Zuckergehaltes mit den Reinheitsquotienten (scheinbarem oder wirklichem) und durch Division mit 100 erhält man die Stammer'sche Wertzahl (scheinbare oder wirkliche); also $\frac{14,08\times78,2}{100}=11,01$ (scheinbare Wertzahl) und $\frac{14,08\times80,09}{100}=11,38$ (wirkliche Wertzahl).

3. Bestimmung des Mark- bezw. Saftgehaltes.

a) Durch Auswaschen des Rübenbreies.

Etwa 20 g des möglichst feinen und von gröberen Stücken gänzlich freien Breies werden auf einem Tarierblech von Neusilber abgewogen, in ein Becherglas gebracht, mit ca. 400 ccm Wasser übergossen und damit unter Umrühren 20 bis 25 Minuten in Berührung gelassen. Darauf saugt man die überstehende Flüssigkeit mittelst der Wasserstrahlpumpe ab, indem man in das Becherglas ein trichterförmig ausgezogenes Glasrohr taucht, dessen trichterförmiger Ansatz (von 1,5 cm Weite) mit einem enganschliessenden Propfen von feinem Filz (Klavierfilz) versehen ist. Sobald der Rückstand im Becherglase hinreichend trocken erscheint, giesst man neues Wasser auf den Rückstand und wiederholt diese Operation so oft, wie noch lösliche Stoffe an das Wasser abgegeben werden (vergl. auch S. 204, Fig. 26).

Schliesslich bringt man den Rückstand auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter, spült die an dem Filzfilter hängenden Reste vollständig aufs Filter, wäscht noch einige Zeit mit heissem Wasser aus, zuletzt 2—3 mal mit Alkohol, darauf mit Äther, trocknet den Filterrückstand anfangs bei mässiger Temperatur, später vollständig bei 100—110°, wägt und verascht. Die Asche (abzüglich der Filterasche) wird von dem Gesamttrockenrückstand abgezogen und der Rest als aschefreies Mark in Rechnung gebracht.

Angenommen, es sind 20,0 g Rübenbrei angewendet, welche 0,889 g Trockenrückstand mit 0,012 g Asche ergeben baben, so beträgt der Markgehalt 0,877 g oder $4,38^{\circ}/_{\circ}$; es sind dann $100-4,38=95,62^{\circ}/_{\circ}$ Saft in der Rübe.

b) Durch Berechnung.

Man kann auch den Trockensubstanzgehalt der Rübe und den des Saftes bestimmen und so den Saftgehalt der Rübe nach der Gleichung:

Saftgehalt
$$x = \frac{100 (100 - a)}{100 - b}$$

berechnen, worin a = Trockensubstanz der ganzen Rübe, b = Trockengehalt des Saftes ist.

Diese Methode ist aber umständlicher und weniger genau, weil sich der zuckerreiche Rübensaft nur sehr schwierig austrocknen lässt.

II. Dünnsaft, Dicksaft, Sirupe, Melassen, Füllmassen, Rohzucker, Absüsswasser und Abfalllauge. 1)

1. Bestimmung des Zuckers.

Der Dünnsaft pflegt genau wie vorstehend der Rübensaft untersucht zu werden. Bei Dicksaft, Sirupen, Melassen, Füllmassen und Rohzucker wird entweder das Normalgewicht (vergl. S. 444) abgewogen, oder sie werden stärker verdünnt und der Gehalt wie üblich berechnet.

Angenommen, es seien 12,121 g Füllmasse in 50 ccm Wasser gelöst und das Filtrat polarisiere im 200 mm-Rohr im Ventzke-Soleil-Scheibler'schen Apparat $75,6^{\circ}$, so entsprechen diese = $75,6 \times 0,13024 = 9,846$ Zucker oder in Prozenten: 12,121:9,846=100:x ($x=81,2^{\circ}/_{0}$). Bei Verdünnung auf 100 ccm statt auf 50 ccm wäre statt mit 0,13024 mit 0,26048 zu multiplizieren, dann aber auch nur die halbe Drehung gefunden worden.

Sind weiter z. B. 25,5 g Melasse mit heissem Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit Bleiessig geklärt, auf 250 ccm aufgefüllt, und hatte das Filtrat in dem genannten Apparat $18,1^{\circ}$ polarisiert, so enthält die Lösung in 50 ccm = $18,1 \times 0,13024 = 2,3573$ g Zucker, oder da 50 ccm der Lösung = $\frac{25,5}{5} = 5,1$ g Melasse entsprechen, so enthält dieselbe in Prozenten:

$$5.1:2.3573 = 100: x (x = 46.2^{\circ})_0$$
 Zucker).

Wenn man wie sonst auf 100 ccm zurückführt, so sind die Drehungsgrade mit 0,26048 zu multiplizieren; 100 ccm der Lösung enthalten aber $25,5 \times \frac{2}{5} = 10,2$ g Melasse, so dass bei Berechnung auf Prozente dasselbe Resultat herauskommt.

Die Absüsswässer (von den Filtern, Diffuseuren, Osmose-Apparaten etc.) müssen bei dem geringen Zuckergehalt für Zwecke der Polarisation erst unter Zusatz von einigen Tropfen Natriumkarbonatlösung oder Kalkmilch auf dem Wasserbade konzentriert werden. Angenommen, es seien 500 ccm des Absüsswassers auf 50 ccm eingedampft, in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, mit einigen Tropfen Bleiessig geklärt, auf 100 ccm aufgefüllt und das Filtrat habe im Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat $2,6^{\circ}$ polarisiert, so enthalten die 100 ccm $= 2,6 \times 0.26048 = 0,68$ g Zucker, also das Absüsswasser in Prozenten:

$$500:0.68 = 100: x (= 0.14 \, ^{0}/_{0} \, \text{Zucker}).$$

Die Abfalllauge von der Reinigung des Kalksaccharates wird in folgender Weise auf Zucker untersucht: 50 ccm derselben werden erst mit Essigsäure neutralisiert, der Überschuss an letzterer tropfenweise mit einer Lösung von Natriumkarbonat versetzt, bis ein bleibender Niederschlag von Calciumkarbonat entsteht, darauf in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, mit Bleiessig geklärt und zur Marke aufgenommen. Angenommen, das Filtrat habe im Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat $5,6^{\,0}$ polarisiert und die gleichzeitige Bestimmung des specifischen Gewichtes der Lauge habe 1,0426 ergeben, so ist: $5,6\times0,26048=1,4587$ g in 100 ccm halbverdünnter Lauge: also in der ursprünglichen Lauge $1,4559\times2=2,9174$ Volumenprozent Zucker

oder
$$\frac{2.9174}{1.0426}$$
 = 2,80 Gewichtsprozent.

¹⁾ Vergl. R. Frühling und J. Schulz, Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien etc. Braunschweig bei Vieweg & Sohn.

Bei Benutzung der anderen Polarisationsapparate werden die diesen Drehungsgraden entsprechenden Werte (S. 444) bei der Berechnung zu Grunde gelegt.

2. Bestimmung des Rohrzuckers neben Invertzucker etc.

a) Durch Polarisation.

Die Drehungsgrade entsprechen aber bei den Zwischenprodukten, besonders bei den Nachprodukten aus der Melasseverarbeitung nicht immer wirklichem Rohrzucker; denn dieselben enthalten vielfach nicht unerhebliche Mengen Verbindungen von anderem und wie bei Invertzucker von entgegengesetztem Drehungsvermögen. Wenngleich in der Praxis der Zuckerfabrikation der Gehalt einfach nach den Drehungsgraden bemessen wird, so mag hier doch erwähnt werden, wie bei einem Gehalt an Invertzucker und sonstigen invertierbaren Stoffen der wahre Rohrzuckergehalt durch Polarisation gefunden werden kann.

Man polarisiert nämlich vor und nach der Inversion bei einer bestimmten Temperatur (T) und setzt die durch die Inversion bewirkte Drehungsverminderung (S) in die Clerget'sche Formel; nämlich:

R (gesuchter Rohrzuckergehalt) =
$$\frac{100 \text{ S}}{142,66 - \frac{1}{2} \text{ T}}$$
.

Es wird das halbe Normalgewicht des Zuckerproduktes abgewogen, also 13,024 g in 100 ccm für den Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat und diese Lösung nach der Klärung wie üblich polarisiert.

Dieselbe Menge Substanz übergiesst man in einem 100 ccm-Kölbchen mit 75 ccm Wasser, fügt 5,0 ccm konzentrierte reine Salzsäure von 1,88 specifischem Gewicht hinzu, erwärmt $7^1/_2$ Minuten 1) in einem Wasserbade von 67—70°, kühlt etwas ab, übersättigt schwach mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, säuert mit Essigsäure wieder an, kühlt vollständig auf die Anfangstemperatur ab, füllt, ohne mit Bleiessig zu klären, 2) mit Wasser bis zur Marke auf, mischt, filtriert und polarisiert.

Angenommen, ein Nachprodukt habe auf Normalgewicht berechnet im Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat vor der Inversion $+93,4^{\,0}$ polarisiert, nach der Inversion $-15,0^{\,0}$, so ist letztere Drehung wegen der Verdünnung von 50 ccm auf 100 ccm nochmals mit 2 zu multiplizieren, also beträgt die ganze Drehungsverminderung $93,4+15\times 2=123,4^{\,0}$; ist die Temperatur der Lösung 17 $^{\,0}$ gewesen, so ist nach obiger Formel der wahre Rohrzuckergehalt:

$$R = \frac{100 \times 123,4}{142,66 - (17 \times 0,5)} = \frac{123,40}{135,5} = 91,9 \%.$$

Die Konstante 142,66 setzt die Anwendung des halben Normalgewichtes (13,024 g) bei der Beobachtung voraus. Hat man eine audere Zuckermenge in der invertierten und polarisierten Lösung, so ändert sich die Konstante und ist z. B.:

¹⁾ Nach der ursprünglichen Vorschrift soll man in 50 ccm Wasser lösen und 15 bis 20 Minuten erwärmen. Dammüller, Strohmer und Cech weisen aber darauf hin, dass auf diese Weise Invertzucker zerstört werde.

²⁾ Zeigt sich die Flüssigkeit gefärbt, so wird sie nach der Behandlung mit Salzsäure mit 0,5—1,0 g Blutkohle geschüttelt und schliesslich durch ein doppeltes trocknes Filter filtriert.

für g Zuel	ker	für g Zucker	
in 100 cc:		in 100 ccm	
1,0	= 141,85	10,0	= 142,46
2,5	= 141,95	12,5	= 142,63
5,0	= 142,12	15,0	= 142,75
7,5	= 142,28	20,0	= 143,13.

(Vergl. die zolltechnischen Vorschriften für die Untersuchung von Zuckerabläufeu, die hier nicht wörtlich mitgeteilt werden können.)¹)

b) Durch Gewichtsanalyse.

Bei geringen Mengen Invertzucker in den Fabrikationsprodukten bestimmt man den Invertzucker gewichtsanalytisch, wobei man jedoch, wenn ein Überschuss von Kupferlösung²) auf ein Gemenge von viel Rohrzucker und wenig Invertzucker einwirken, besondere Korrektionen anbringen muss.

Man verfährt dann nach A. Herzfeld z. B. für Rübenzucker, welcher weniger als $1^{0}/_{0}$ Invertzucker enthält, wie folgt:

25 g der Probe werden mit Bleiessig zu 100 ccm gelöst; 60 ccm des Filtrats zur Entfernung des Bleies mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natrium versetzt und zu 75 ccm aufgefüllt; hiervon werden 50 ccm (= 10 g Substanz) mit 50 ccm Fehling'scher Lösung erhitzt, das Kochen 2 Minuten lang unterhalten und das ausgeschiedene Kupferoxydul als Kupfer gewogen. Folgende Tabelle giebt die dem gefundenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker direkt in Prozenten:

Milligramm Kupfer	Prozent Invertzucker
50	0,050
100	0,300
150	0,562
200	0,847
250	1,127

E. Meissl hat nach seiner Methode S. 214 in derselben Weise solche Korrektionswerte für Gemische von $90-99\,^{\circ}/_{0}$ Rohrzucker und $10-1\,^{\circ}/_{0}$ Invertzucker aufgestellt und z. B. folgende Beziehungen gefunden:

Reine Inv lösui	ertzucker- igen	1 ⁰ / ₀ Inv 99 ⁰ / ₀ Ro	ertzucker hrzucker	5 % Inv 95 % Ro	vertzucker hrzucker	10 ⁰ / ₀ Invertzucker 90 ⁰ / ₀ Rohrzucker		
Kupfer	Invert- zucker	Kupfer	Invert- zucker	Kupfer	lnvert- zucker	Kupfer	Invert- zucker mg	
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg		
96	50	131,5	50	103,2	50	98,0	50	
142,9	75	182,0	75	153,6	75	146,0	75	
188,9	100	230,0	100	203,3	100	192,7	100	
233,2	125	227,5	125	249,0	125	238,2	125	
276,8	150	323,6	150	293,4	150	281,0	150	
318,9	175	370.8	175	337,0	175	327,8	175	
360,3	200	417,3	200	379,3	200	371,1	200	
400,1	225			420,1	225	409,2	225	
428,2	245			439,7	245	436,1	245	

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1893, Bd. 32. Anhang.

²⁾ Wenn man dagegen einen Überschuss von Kupferlösung vermeidet, also genau nach der Soxhlet'schen Titrier-Methode S. 211 verfährt, so wird nach E. Meissl's Versuchen durch den Rohrzucker keine Fehling'sche Lösung verbraucht.

E. Wein hat für die jedem einzelnen Gewicht Kupfer entsprechende Menge Invertzucker grössere Tabellen berechnet, auf welche verwiesen sei. 1)

Da 1 Teil Invertzucker (bei 17,5%) die optische Wirkung von 0,34 Teilen Rohrzucker aufhebt, so pflegt man den gefundenen Gehalt an Invertzucker nach Meissls Vorschlage auch mit 0,34 zu multiplizieren und diese Zahl zu dem Drehungswert zu addieren, um den wahren Gehalt an Rohrzucker zu finden.

Angenommen, ein Nachprodukt habe $88,7^{\,0}$ Drehung ergeben, der Invertzucker sei zu $0.59^{\,0}_{\,0}$ gefunden; demnach wären durch die linksdrehende Wirkung des letzteren $0.59 \times 0.34 = 0.20^{\,0}_{\,0}$ Rohrzucker verdeckt, also der wirkliche Gehalt an Rohrzucker $= 88,7 + 0.2 = 88,9^{\,0}_{\,0}$.

Dieses Verfahren gilt aber nur für den festen Kolonialzucker als zulässig, nicht aber für die Zuckerabläufe aller Art, da in diesen der Invertzucker häufig inaktiv ist.

Um einen Zuckerablauf darauf zu untersuchen, ob er weniger als 20/0 Invertzucker enthält, verfährt man nach der zolltechnischen Vorschrift wie folgt:

In einer vorher tarierten Porzellanschale werden genau 10 g des Zuckers oder des vorher durch Erwärmen dünnflüssig gemachten Ablaufs abgewogen, in etwa 50 ccm warmem Wasser gelöst, in der Schale oder in einem Erlenmeyer-Kolben von 200 ccm Inhalt—bei starker Trübung der Zuckerlösung nach der Filtration— mit 50 ccm Fehling'scher Lösung (25 ccm der Kupferlösung und 25 ccm der Seignettesalzlösung) versetzt, zum Kochen erhitzt und 2 Minuten im Sieden erhalten. Nach Absetzen des Niederschlages hält man den Kolben gegen das Licht und beobachtet, ob die Flüssigkeit noch blau ist. Erscheint dieselbe noch blau, so sind weniger als 2% Invertzucker vorhanden.

Ist die Flüssigkeit nicht mehr blau, so löst man abermals 10 g Zucker oder Zuckerablauf in 100 ccm Wasser, 2) pipettiert hiervon 2, 4, 6, 8 ccm (also 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 g Zucker entsprechend) im Reagenzgläschen, mischt jede Probe mit 5 ccm Fehling'scher Lösung und erhitzt dieselben der Reihe nach zum Kochen. Bleibt die Flüssigkeit bei Anwendung von 4 ccm der Zuckerlösung noch blau, ist aber bei 6 ccm derselben entfärbt, so darf man zur quantitativen Bestimmung des Invertzuckers auf 50 ccm Fehling'sche Lösung nur 4 g des Zuckers oder des Zuckerablaufes verwenden, dagegen 6 g desselben wenn die 5 ccm Fehling'sche Lösung durch 6 ccm obiger Zuckerlösung noch blau erscheinen, durch 8 ccm derselben aber entfärbt werden.

3. Bestimmung der Raffinose.

In ähnlicher Weise wie der Invertzucker wird auch nach R. Creydt³) die Raffinose ($C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$), welche sich bei der Entzuckerung von Melasse durch Strontian bildet und 1,57 mal so stark nach rechts dreht als Rohrzucker, durch Polarisation vor und nach der Inversion bestimmt.

A. Herzfeld und Dammüller4) haben diesem Verfahren folgende genaue Form gegeben:

Das halbe Normalgewicht (nämlich 13,024 g für den Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat) von raffinosehaltigen Zuckerprodukten wird im 100 ccm-Kolben in 75 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm Salzsäure (von $38,8^{\,0}/_{\rm 0}$ Gehalt an HCl) $7^{\,1}/_{\rm 2}$ —10 Minuten auf 67—70° erwärmt. Nach dem Abkühlen, Auffüllen zur Marke und Klären mit durch Salzsäure ausgewaschener Knochen- oder Blutkohle wird die Beobachtung bei 20° ausgeführt. Zur Berechnung des Resultats dienen folgende 2 Formeln:

¹⁾ E. Wein, Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten. Stuttgart 1885.

²⁾ Dieselben werden, wenn nötig, mit etwas Bleiessig, aber unter Vermeidung eines grösseren Überschusses, geklärt.

⁸⁾ Zeitschr, d. deutschen Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1888, S. 972.

⁴⁾ Ebendort 1889, S. 722 und 742. Desgl. Bd. 40, S. 265.

$$Z (Zucker) = \frac{0.5124 P - J}{0.839 a} \text{ und } R (Raffinose) = \frac{P - Z}{1,852,}$$

in welchen P = direkte Polarisation,

J = Polarisation nach der Inversion für das ganze Normalgewicht mit Umkehrung des Vorzeichens bedeutet.

Hat man bei einer anderen (t) Temperatur als 20° polarisiert, so berechnet sich die Grösse für die Temperatur 20° nach der Formel:

$$J20 = Jt + 0.0038 S (20 - t),$$

worin S die Summe in der Clerget'schen Formel bedeutet.

Diese Formeln, sowie Tabellen und Anweisungen zur Anwendung sind in den Ausführungsbestimmungen zum Zuckergesetz vom 9. Juli 1887 enthalten, auf welche hier verwiesen sei.

B. Tollens 1) hält folgende Formel:

$$Z = \frac{0.5182 \text{ P} - J}{0.8448}$$

für richtiger.

Th. Breyer²) hat vorstehende Methode auch für andere Temperaturen als 20° eingerichtet.

Wenn in den auf Raffinose zu untersuchenden Produkten 2% Invertzucker und mehr vorhanden sind, liefert die Methode keine genauen Resultate mehr. Um auch in diesen Fällen die Untersuchung zu ermöglichen, bestimmt J. Wortmann³) zuerst den Invertzucker durch Fehling'sche Lösung, setzt die von diesem herrührende Linksdrehung in die Rechnungen ein und berechnet den Gehalt nach ausgedehnten Formeln, auf welche ich nur verweisen kann.

- J. W. Gunning 4) behandelt die raffinosehaltigen Zuckerprodukte zuerst mit Methylalkohol, worin die Raffinose löslich ist, und untersucht die raffinosereiche Lösung nach Entfernung des Methylalkohols vor und nach der Inversion.
- R. Creydt⁵) schlägt auch vor, die Raffinose durch Überführung in Schleimsäure mittelst Salpetersäure zu bestimmen, hat aber bis jetzt noch kein bestimmtes Verhältnis zwischen Raffinose und Schleimsäure angegeben.

4. Bestimmung des Wassers.

In ein flaches Porzellanschälchen bringt man 20--25 g ausgeglühten Quarzsand sowie ein kleines Glasstäbchen und wägt das Ganze; darauf giebt man die betreffenden Zuckerprodukte (bei Füllmassen und Melassen 4-5 g, bei Dicksäften 8-10 g, bei Dünnsäften etc. entsprechend mehr) und wägt abermals; die Dünnsäfte lassen sich gleich mit dem Sand mittelst des Glasstäbchens vermischen, bei Melasse etc. stellt man das Schälchen 15-30 Minuten bezw. so lange in den auf 100° erwärmten Trockenschrank, bis sich die Masse verflüssigt hat und breiartig mit dem Sand vermischen lässt. Dann trocknet man im Trockenschrank 4-6 Stunden bei 105 bis 110°, wägt nach dem Erkalten, wiederholt das Trocknen 1/2-1 Stunde, bis Konstanz des Gewichtes eingetreten ist.

Für sehr genaue Bestimmungen empflehlt sich bei derartigen Säften ein Austrocknen bei $100^{\,0}$ im Vakuum.

¹⁾ Centralbl. f. Agrikultur-Chemie 1890, S. 131.

²) Chem. Zeitung 1889, S. 559.

³⁾ Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reiches Bd. 39, S. 767.

⁴⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, S. 45.

b) Ebendort 1894, Bd. 33, S. 255. Vergl. hierzu J. Herzfeld S. 256 und Zeitschr.
 f. Rübenzuckerindustrie Bd. 40, S. 265.

5. Bestimmung der Asche.

Die Bestimmung der Asche in zuckerhaltigen Flüssigkeiten ist sehr langwierig: man muss die Flüssigkeiten erst eindunsten, dann verkohlen, die Kohle mit Wasser ausziehen und schliesslich unter Zuhilfenahme von Sauerstoff verbrennen (vergl. S. 187).

Oder man verfährt zur Beschleunigung auch nach Scheiblers Vorschlage in der Weise, dass man die zuckerhaltige Flüssigkeit (etwa 3 g Trockensubstanz entsprechend) in eine flache Platinschale giebt, zur Trockne bringt, dann mit reiner konzentrierter Schwefelsäure vollständig durchfeuchtet, nach einigen Minuten über einer möglichst grossen Flamme erhitzt und schliesslich im Gasmuffelofen völlig weiss brennt.

Da der mit Schwefelsäure vermischte Zuckerrückstand aufbläht und sogar beim Erhitzen die kohlige Masse über die Schalewandung übersteigt, so empfiehlt sich, die Schale mit dem äusserst sauberen Dreifuss auf Glanzpapier zu stellen, um die übergestiegenen Kohleteilchen wieder in die Schale zurückfüllen zu können.

Von der bei Anwendung von Schwefelsäure erhaltenen Asche werden $10^{0}/_{0}$ abgezogen. Zur Bestimmung der einzelnen Aschebestandteile verfährt man nach S. 188.

6. Bestimmung der Farbe.

Zur Bestimmung der Farbe der verschiedenen zuckerhaltigen Fabrikationsprodukte und auch zur Bestimmung der Entfärbungskraft der Knochenkohle dient allgemein das Stammer'sche Farbenmass, welches nach Stammers Beschreibung (Fig. 164 S. 456) besteht:

- 1. Aus der weiten Saftröhre I, unten durch eine Glasscheibe geschlossen, oben offen und seitlich mit einer Erweiterung zum Ein- und Ausgiessen der Flüssigkeiten. Die Saftröhre ist an dem Stativ mittelst zweier Schrauben befestigt und kann erforderlichenfalls (behufs Reinigung etc.) leicht abgenommen werden.
- 2. Aus der Massröhre III, unten mit einer Glasscheibe verschlossen und innerhalb der Saftröhre I beweglich.
- 3. Aus der Farbenglasröhre II, mit III fest verbunden, unten offen, oben mit dem Farbenglas bedeckt; sie ist mit ihrem unteren Ende mittelst zweier Ringe mit Schrauben fest, aber leicht lösbar mit der Gleitplatte verbunden, welche, gemeinschaftlich mit anderen Führungen, die senkrechte Verschiebung der verbundenen Röhren II und III sichern. Der Grad dieser Verschiebung wird an der Rückseite des Stativs mittelst Indikator an einer Millimeterskala abgelesen, deren Bruchteile noch geschätzt werden können.

Das Farbenglas besteht aus zwei verbundenen Glasscheiben; die so hervorgebrachte Färbung ist als Normalfarbe mit 100 bezeichnet. Ausserdem sind dem Instrumente zwei einfache Farbengläser beigegeben, die an Stelle des Normalglases benutzt werden können; man erhält so die halbe, anderthalbfache oder doppelte Normalfarbe zur Benutzung bei sehr hellen oder sehr dunklen Flüssigkeiten. Ausserdem befindet sich an dem Instrumente ein matter, weisser Spiegel, der das gleichmässig zerstreute Licht in passendem Winkel von unten in die Röhren wirft, und über den Röhren eine Augenkapsel V. Letztere enthält eine optische Vorrichtung, infolge deren die beiden gleich oder ungleich gefärbten Schfelder als unmittelbar aneinanderstehende Halbkreise (wie beim Polarisationsinstrumente) erscheinen; die Einstellung wird dadurch wesentlich erleichtert und genauer gemacht. Bei der einfacheren Form des Instrumentes ist nur eine Kapsel ohne optischen Apparat vorhanden; die zu vergleichenden Farben stellen sich dann als zwei nebeneinander liegende Kreise dar.

Man stellt das Instrument so gegen das Licht und giebt dem Spiegel eine solche Neigung, dass beim Hineinsehen durch die Augenkapsel und nach Entfernung des Farbenglases die Schfelder beider Röhren hell erscheinen. Nun legt man das Farbenglas mit seiner Fassung auf die Röhre II und füllt die Flüssigkeit, deren Farbe gemessen werden soll, und die vollkommen klar (also bei wahrnehmbarer Trübung durch doppeltes Filtrier-

papier filtriert) sein muss, in die Saftröhre I, welche ebenso wie die Massröhre III mit ihrer Glasscheibe und Schraubenkapsel vollkommen dicht verschlossen wird. Die Verschlussschraube bestreicht man zweckmässig mit etwas Talg.) Nun verschiebt man die verbundenen Mass- und Farbenröhren 11 und III so weit, his die Farbe der zwischen den beiden Deckgläschen der beiden Röhren I und II befindlichen Flüssigkeitsschicht derjenigen des Farbengläschens entspricht, indem beide von oben bei dem Lichte betrachtet werden, welches von dem Spiegel aufwärts durch die Röhre reflektiert wird. Der Nullpunkt der Skala entspricht der unmittelbaren Berührung der Deckgläschen der Saft- und der Massröhre; eine solche kann aber infolge des Vorhandenseins einer Verschlusskapsel bei III nicht stattfinden; aus diesem Grunde läset sich das Massrohr nicht gänzlich bis zum Nullpunkt der Skala herabschieben. Auch ist bei Verschluss der Röhren ein etwa einzulegender Gummiring nur zwischen Glas und Kapsel, nicht zwischen Glas und Rohr einzulegen, oder so dünn zu nehmen, dass seine Dicke vernachlässigt werden kann.

Der Stand der Massröhre oder die Höhe der Flüssigkeitsschicht wird dann an der Skala der Rückseite des Instrumentes abgelesen. Man thut wohl, einigemal einzustellen und aus den Beobachtungen das Mittel zu nehmen.

Da die Farbe der Flüssigkeit im umgekehrten Verhältnis zu der Dicke der Schicht steht,

welche erforderlich ist, um eine bestimmte Farbe hervorzubringen, und diese letztere hier durch 100 ausgedrückt wird, so erhält man die Farbe der Flüssigkeit, indem man die abgelesene Millimeterzahl in 100 dividiert. Um diese Rechnung entbehrlich zu machen, hat Stammer nachstehende Tabelle berechnet, welche die den Ablesungen entsprechenden Farbenzahlen direkt angiebt:

Fig. 164. Stammers Farbenmass.

mm	Farbe	mm	Farbe	mm _.	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14	100,00 50,00 33,33 25,00 20,00 16,67 14,29 12,50 11,11 10,00 9,03 8,03 7,69 7,14	15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28	6,67 6,25 5,88 5,55 5,26 5,00 4,76 4,55 4,35 4,17 4,00 3,85 3,70 3,67	29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42	3,54 3,33 3,23 3,13 3,03 2,94 2,86 2,78 2,70 2,63 2,56 2,56 2,50 2,44 2,38	43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56	2,33 2,27 2,22 2,17 2,13 2,08 2,04 2,00 1,96 1,92 1,89 1,85 1,82 1,79	57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70	1,75 1,72 1,69 1,67 1,64 1,59 1,56 1,54 1,52 1,49 1,47 1,45	71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84	1,41 1,39 1,37 1,35 1,33 1,32 1,30 1,28 1,27 1,25 1,24 1,22 1,20 1,19	85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97	1,18 1,16 1,15 1,14 1,12 1,11 1,10 1,09 1,06 1,05 1,04 1,03	98 99 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200	1,02 1,01 1,00 0,90 0,83 0,77 0,71 0,67 0,63 0,59 0,56 0,53

Die Reinigung des Instrumentes ist leicht zu bewerkstelligen. Sollen mehrere Beobachtungen nacheinander ausgeführt werden, so genügt nach dem Ausgiessen der untersuchten Lösung das Ausspülen der Röhre mit der neu zu beobachtenden Flüssigkeit. Im anderen Falle löst man die Schraube der Ringe, welche die Farbenröhre mit der Schiebevorrichtung verbinden, nimmt die Röhren II und III heraus und reinigt die Saft- und Massröhre in gewöhnlicher Weise.

Zur Ausführung der Untersuchung läst man von einem Zucker (bezw. von einem zuckerhaltigen Saft), dessen Gehalt an reinem Zucker durch Polarisation bestimmt ist, etwa 20 g oder mehr zu 100 ccm Flüssigkeit und ermittelt auf die beschriebene Weise deren Farbe; die berechnete oder in der Tabelle gefundene Zahl bezieht man auf 100 Gewichtsteile reinen Zuckers. Angenommen, 20 g Rohzucker von 90,5 %, zu 100 ccm aufgelöst, haben 16,0 mm Höhe bedurft, um Farbengleich-

heit im Apparat zu bewirken, so ist die Farbe $=\frac{100}{16,0}=6,25.$

Da die angewendeten 20 g Rohzucker nach der Gleichung:

$$100:90.5 = 20.0: x (= 18.1 g)$$

18,1 g reinen Zucker enthalten, so beträgt die Farbenzahl auf 100 Gewichtsteile reinen Zucker bezogen: 18,1:6,25 - 100:x

$$x = 34,5,$$

welche Zahl die Farbe des untersuchten Rohzuckers für 100 Teile darin enthaltenen reinen Zuckers ausdrückt.

7. Bestimmung der Reinheit bezw. des Rendements oder der Ausbeute.

Wenn man Wasser, Zucker und Asche in den zuckerhaltigen Fabrikationsprodukten addiert und die Summe von 100 abzieht, erhält man aus der Differenz die "organischen Nichtzuckerstoffe".

Die Reinheit oder der Quotient wird gefunden, indem man den Zuckergehalt auf 100 Teile wirkliche Trockensubstanz bezieht (vergl. S. 447).

Unter Ausbeute, Rendement oder Raffinationswert (bei Rohzucker) versteht man die Zahl, welche angiebt, wie viel an krystallisiertem Zucker bei dem Raffinationsprozess aus einem Rohzucker zu gewinnen bezw. "auszubringen" ist.

Hierbei nimmt man an, dass durch 1 Gewichtsteil der in dem Rohzucker enthaltenen löslichen Salze (also exkl. Sand etc.) 5 Gewichtsteile Rohrzucker am Krystallisieren verhindert und der Melasse zugeführt werden.

Man löst zur Bestimmung der löslichen Salze 20—30 g Rohzucker in Wasser, filtriert, bringt das Filtrat auf etwa 200 ccm, verdampft die Hälfte desselben in einer flachen Platinschale zur Trockne und verascht wie unter 5, S. 455 beschrieben ist.

Angenommen, ein Rohzucker enthält $95\,^{\circ}/_{0}$ Zucker und $1,26\,^{\circ}/_{0}$ lösliche Salze, so verhindern letztere $1,26\times 5=6,30\,^{\circ}/_{0}$ Zucker am Krystallisieren, also beträgt das "Rendement" des betreffenden Zuckers 95,0-6,30-88,7.

Auch der Invertzucker gilt als melassebildend, d. h. vermindert die Ausbeute; man pflegt daher im Ausfuhrhandel den gefundenen Gehalt an Invertzucker mit 2 zu multiplizieren und von dem Polarisationsbetrage abzuziehen.

Dieses ist aber nicht genau; Stammer schlägt daher vor, Wasser und Zucker von 100 abzuziehen und den "Nichtzucker" (aus der Differenz) mit dem Melassenverhältnis zu multiplizieren, wie es die Analysen der Melassen in der betreffenden Fabrik ergeben haben. Ist z. B. das Melassenverhältnis der betreffenden Fabrik zu 1,6 gefunden und hat ein Rohzucker $2,0^{\circ}/_{0}$ Wasser, $95,0^{\circ}/_{0}$ Zucker und demgemäss $3^{\circ}/_{0}$ Nichtzucker ergeben, so ist die theoretische Ausbeute = $95 - (1,6 \times 3,0) = 90,2^{\circ}/_{0}$. Vermehrt man das Melassenverhältnis um 1, also zu 2,6, so erhält man annähernd die wirkliche Ausbeute, nämlich $95 - (2,6 \times 3,0) = 87,2^{\circ}/_{0}$.

C. Scheibler hat statt dieser mehr oder weniger willkürlichen Verfahren ein analytisches Verfahren vorgeschlagen, wonach die Ausbeutezahl mit Genauigkeit direkt gefunden werden soll. Ich verweise dieserhalb auf Frühling und Schulzes Anleitung etc.

III. Melassekalk, Kalksaccharat und Strontiansaccharat.

Unter Melassekalk versteht man das ungereinigte Rohsaccharat, unter Kalksaccharat und Strontiansaccharat die gereinigten Produkte. Die Untersuchungsweise derselben ist eine gleiche.

1. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Wo eine Bestimmung des specifischen Gewichtes notwendig ist, wird sie mit dem Pyknometer ausgeführt (S. 342).

2. Bestimmung des Zuckers.

10—20 g Zuckerkalkmilch bezw. Strontiansaccharat (oder auch das halbe Normalgewicht Zuckerkalk) werden unter Zerreiben mit etwas Wasser verdünnt, bis zur sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt, der geringe Überschuss an Säure durch einige Tropfen einer Natriumkarbonatlösung abgestumpft, bis eine bleibende Trübung entsteht. Man spült hierauf in ein 100 ccm-Kölbchen, klärt mit Bleiessig, füllt bis zur Marke auf, filtriert und polarisiert. Falls das Filtrat noch gelblich gefärbt ist, fügt man Knochenkohle hinzu, für welche die festzustellende Korrektion anzubringen ist (vergl. S. 448).

Stammer setzt zu der Zuckerkalkmilch Phenolphtalein als Indikator und neutralisiert ganz genau mit Essigsäure; die neutralen Lösungen sind für die Halbschattenapparate meistens direkt verwendbar; für die anderen Apparate wird Bleiessig in geringer Menge zugefügt.

3. Bestimmung des Kalkes und Strontians.

2—10 g Saccharat werden unter Zerreiben mit heissem Wasser (etwa 150 ccm) versetzt und unter Anwendung von Rosolsäure oder Phenolphtalein als Indikator

mit Normal-Salpetersäure oder Normal-Salzsäure bis zur neutralen Reaktion titriert: 1 ccm Normalsäure entspricht 0,028 g Kalk oder 0,05175 g Strontian.

Bei Strontiansaccharat pflegt man indes die Berechnung auf das krystallisierte Strontiumhydroxyd $(Sr(OH)_2 + 8 H_2O)$ zu beziehen, von welchem 0,13275 = 1 ccm Normalsäure entsprechen; man pflegt aus dem Grunde wohl 750 ccm Normalsäure auf 1000 ccm zu verdünnen, von welcher verdünnten Säure 1 ccm = 0,09984 g oder rund 0,1 g krystallisiertes Strontiumhydroxyd entspricht.

4. Bestimmung der Reinheit.

Unter Reinheit des Zuckers- bezw. Strontiankalkes ist der Zuckergehalt auf 100 Teile der nach Abscheidung des Kalkes verbleibenden Trockensubstanz zu verstehen.

Zur Ermittelung der Reinheit muss zunächst der Kalk abgeschieden werden. Stammer empfiehlt für den Zweck Zusatz von verdünnter reiner Phosphorsäurelösung unter gewissen Vorsichtsmassregeln bis zur neutralen Reaktion — erkennbar daran, dass die frühere gelbe Farbe in eine schmutzig-graue übergeht —, Filtration der Flüssigkeit durch ein Faltenfilter, Polarisation und Wasserbestimmung im Filtrat.

Meistens aber wird der Kalk durch Einleiten von Kohlensäure in einen Kolben, in welchem sich das Saccharat (etwa 200—300 g) befindet und durch längeres Erhitzen der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit im Wasserbade abgeschieden; das Filtrat vom abgeschiedenen Calciumkarbonat (den saturierten Saft) untersucht man dann in der vorstehend beschriebenen Weise auf Gehalt an Wasser, Zucker und Asche; die Differenz der Summe dieser von 100 wird als organischer Nichtzucker bezeichnet.

Bei der Asche des Filtrats unterscheidet man zwischen Kalkasche und Alkaliasche. Nachdem man einen Teil des Filtrats eingetrocknet hat, verbrennt man bei dunkler Rotglut, zieht die Kohle mit Wasser aus, verbrennt die Kohle nach dem Trocknen vollständig, zieht den Rückstand nochmals mit Wasser aus, trocknet denselben, glüht und bringt ihn als Kalkasche in Rechnung. Die beiden wässerigen Filtrate werden gereinigt, in einer Platinschale auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft, schwach geglüht und als "Alkalisalze" gewogen.

Die Zusammenstellung der für den saturierten Saft gefundenen Resultate ist etwa folgende:

	11	n 10	0 Teilen Saft:	In 100 Teilen Trockensubstanz: A	uf 100 Teile Zucker kommen %:
Wasser			73,20	_	
Zucker			22,80	85,10 (Reinheitsquotien	t)
Alkaliasche			1,11	4,14	4,87
Kalkasche			0,52	1,94	2,28
Organ. Nichtzucker			2,37	8,82	10,39.

IV. Scheideschlamm, Pressschlamm.

Diese enthalten stets noch mehr oder weniger Zucker, sowohl frei in Lösung, wie auch in Verbindung mit Kalk.

Für den Fabrikbetrieb wird meistens von einer guten Mittelprobe das Normalgewicht (also 26,048 g für Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat, S. 444) abgewogen, mit Wasser angerührt, in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, so lange mit konzentrierter

Essigsäure versetzt, bis das Schäumen unter Kohlensäureentwickelung beginnt und aller vorhandener Zuckerkalk zersetzt ist, dann mit Bleiessig geklärt, auf 100 ccm aufgefüllt und das Filtrat im 200 mm-Rohr polarisiert.

Oder man bestimmt in einer Probe des Schlammes nach Scheibler das Wasser, in einer anderen Probe zersetzt man den Zuckerkalk durch trocknes Kohlensäuregas, indem man etwa 50 g Schlamm in einen geräumigen, etwa 1 l-Kolben füllt, dazu eine durch Wägung ermittelte bestimmte Wassermenge setzt, in den Kolben über die Flüssigkeit unter fortwährendem Umschütteln trockne Kohlensäure leitet, bis aller Zuckerkalk zerlegt ist. Man filtriert alsdann durch ein trocknes Filter, setzt zum Filtrat $^{1}_{10}$ Vol. Bleiessig (also zu 50 ccm = 5 ccm, zu 100 ccm = 10 ccm Bleiessig) und polarisiert. Enthält der Schlamm z. B. $45,0^{\circ}/_{0}$ Wasser (also 50 g = 22,5 g Wasser) und sind 232,2 g Wasser zur Verdünnung zugesetzt. also im ganzen 254,7 g Wasser vorhanden; hat ferner die Polarisation $2,8^{\circ}$ im Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat. also unter Berücksicktigung des Bleiessigzusatzes $2,8+0.28=3,08^{\circ}$ ergeben, so enthalten 100 ccm der Lösung $3.08\times0,26048=0,8022 \text{ g}$ Zucker, also die 254,7 ccm Flüssigkeit $=\frac{254,7\times0,8022}{100}=2,04 \text{ g}$ Zucker, oder da 50 g Schlamm angewendet sind, $2,04\times2=4,08^{\circ}/_{0}$ Zucker in 100 g Schlamm.

Weniger genau aber schneller ist folgende Methode:

Man wägt 50 g gut gemischten Schlamm ab, fügt 15—16 g salpetersaures Ammon hinzu, spült beides verlustlos in eine Reibschale mit Ausschuss, verrührt zu einem gleichmässigen Brei, spült letzteren in einen 200 ccm-Kolben, setzt 10 bis 15 ccm Bleiessig, einige Tropfen Äther zur Entfernung des Schaumes hinzu, füllt bis zur Marke auf und polarisiert das Filtrat wie üblich im 200 mm-Rohr. Der Zuckerkalk setzt sich mit dem salpetersaurem Ammon zu salpetersaurem Calcium, Zucker und Ammoniak um, während das kohlensaure Calcium als Bodensatz unverändert bleibt.

V. Ausgelaugte Schnitzel, Presslinge etc.

Die ausgelaugten Schnitzel, Presslinge etc. können im allgemeinen wie die ursprünglichen Schnitzel bezw. Rübenbrei untersucht werden, nur werden bei den geringen Mengen vorhandenen Zuckers entsprechend grössere Mengen für den Alkohol-Auszug angewendet.

Stammer verfährt in folgender einfachen Weise: eine beliebige Menge des geschliffenen Breies wird mit wenig Bleiessig versetzt, gut gemischt, filtriert und das Filtrat, welches hinreichend klar ist, im 400 mm-Rohr polarisiert. Durch Multiplikation der Polarisationsgrade mit 0,13 (im Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat) erhält man die Zuckerprozente des Schnitzelsaftes. Das geringe Volumen des zugesetzten Bleiessigs kann meistens vernachlässigt werden, nötigenfalls erhöht man die abgelesene Gradzahl um $^{1}/_{10}$ etc.

Um die Zuckerprozente des Schnitzelsaftes auf die Schnitzel selbst zurückzuführen, multipliziert man die Prozentzahl des Saftes mit 0,9, während die Verlustberechnung auf Rüben eine Berücksichtigung des Verhältnisses von ausgelaugten Schnitzeln zu Rüben und des Saft- und Wassergehaltes der Schnitzel verlangt. Beides kann in jeder Fabrik leicht festgestellt werden. Meistens ist der Gehalt des Schnitzelsaftes mit 0,75 zu multiplizieren, um den Verlust auf Rüben zu finden.

Bezüglich der Untersuchung der ausgelaugten Schnitzel auf Futterwert, vergl. S. 237.

VI. Schlempekohle und Abfalllauge (als Düngemittel etc.).

a) Schlempekohle.

Die bei der Verarbeitung von Melasse verbleibende Schlempe liefert die sog. Schlempekohle, indem die Schlempe eingetrocknet und der krümliche Rückstand bis zur völligen Verkohlung erhitzt wird.

Die Schlempekohle zieht rasch Wasser an, worauf bei der Probenahme und Aufbewahrung Rücksicht zu nehmen ist. Dieselbe dient zur Darstellung von Kaliumsalzen; ihr Handelswert ist daher vorwiegend durch den Gehalt an Kalibezw. an kohlensaurem Kalium bedingt.

Da die Schlempekohle neben dem kohlensauren Kalium noch kohlensaures Natrium enthält, so kann man den Gehalt an ersterem nicht aus dem Gehalt an Kohlensäure berechnen, ebenso wenig aus dem Gehalt an Kali allein, weil dieses auch ferner an Chlor, Schwefelsäure etc. gebunden ist. Es muss daher für die meisten Zwecke eine vollständige Analyse ausgeführt werden.

- 1. Wasser. 10 g werden bei 105-1100 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.
- 2. Kohlensäure (vergl. unter Mergel S. 98).
- 3. Die in Wasser unlöslichen Stoffe. 20 g werden mit etwa 200 ccm Wasser übergossen, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter in einen Liter-Kolben filtriert und der kohlige, auf das Filter gebrachte Rückstand hinreichend mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Filterinhalt wird bei 105—110° getrocknet und als unlöslicher Rückstand gewogen.
- 4. Untersuchung der wässerigen Lösung. Das Filtrat wird nach dem Abkühlen auf 1000 ccm aufgefüllt und dient zur Bestimmung:
 - a) des Chlors:

50 ccm werden entweder genau mit chlorfreier Salpetersäure neutralisiert und mit $^1/_{10}$ Silberlösung titriert, oder mit Salpetersäure im Überschuss versetzt, dann kochend mit Silberlösung gefällt und das Chlorsilber gewogen.

- b) Schwefelsäure:
 - 200 ccm des Filtrats werden nach dem Ansäuern mit Salzsäure in üblicher Weise mit Chlorbaryum gefällt.
- c) Phosphorsäure:

300 ccm des Filtrats dienen nach Übersättigung mit Salpetersäure zur Fällung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon (vergl. S. 143).

d) Kali und Natron:

50 ccm des Filtrats werden mit Salzsäure übersättigt, mit etwas Eisenchlorid und dann kochend mit Chlorbaryum versetzt; das Filtrat dient zur Bestimmung von Kali und Natron 1) nach S. 178.

Bei der Umrechnung auf Salze werden Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure als an Kalium gebunden angenommen und der Rest auf kohlensaures Kalium umgerechnet; z. B.:

¹) Man kann auch von der Bestimmung der Gesamtalkalien bezw. des Natrons absehen und letzteres aus dem Rest ungebunden bleibender Kohlensäure berechnen.

Gehalt pro 100 Schlempekohle:	Daraus berechnet sich:
Wasser 3,66	Wasser 3,66 %
Kohlensäure 18,44	Chlorkalium 19,48 ,
Chlor 9,26	Kaliumsulfat 5,04
Schwefelsäure 2,31	Kaliumphosphat 0,35
Phosphorsäure 0,12	Kaliumkarbonat 38,49 "
Kali 41,53	Natriumkarbonat 14,95
Natron 8,74	,
Unlöslicher Rückstand 17,93	Unlöslicher Rückstand 17.93 _

b) Abfalllauge.

Die Untersuchung der Abfalllauge auf Düngewert beschränkt sich meistens auf Bestimmung des Stickstoffs und Kalis.

1. Stickstoff.

25 ccm der Lauge werden unter Zusatz von etwas gebranntem Gips in Hoffmeister'schen Glasschälchen zur Trockne verdampft, samt Glasschälchen verrieben und unter Anwendung von 10 ccm Phenolschwefelsäure und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure nach Kjeldahl verbrannt (S. 133).

2. Kali.

50 ccm Lauge werden in einer Platinschale eingetrocknet, verascht, die Asche mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, in einen 250 ccm-Kolben filtriert und in 50 ccm des bis zur Marke aufgefüllten, durchgemischten Filtrats das Kali bestimmt, indem man das Filtrat erst kochend mit Chlorbaryum versetzt und wie bei Kalisalzen nach S. 178 weiter behandelt.

VII. Hilfsstoffe.

a) Knochenkohle.

1. Bestimmung des Wassers.

15—20 g Knochenkohle werden in einem Trockenkölbehen mit gut schliessendem, eingeschliffenem Glasstöpsel abgewogen, nach Öffnen des Stöpsels 3—4 Stunden im Trockenschranke bei 140-150 erwärmt und nach vorsichtigem Schliessen und Erkalten gewogen. Man trocknet abermals $^{1}/_{2}$ —1 Stunde, bis das Gewicht konstant ist.

2. Bestimmung von Schwefelsäure und Schwefel.

Etwa 20 g Knochenkohle werden in einem Becherglase mit Wasser durchfeuchtet und unter Bedecken mit einem Uhrglase mit 100 ccm reiner Salzsäure versetzt; nachdem die Kohlensäure-Entwickelung vorüber ist, wird 10—15 Minuten gekocht, der Gesamtinhalt in ein 250 ccm-Kölbchen gespült, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt, gemischt, durch ein trocknes Filter filtriert und in einem aliquoten Teil des Filtrats (100 oder 200 ccm) die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum bestimmt; das gefällte schwefelsaure Baryum muss nach dem Filtrieren ein oder mehrere Male mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht werden.

Zur Bestimmung des Schwefels werden 20 g Knochenkohle mit Wasser durchfeuchtet, mit 50 ccm rauchender (schwefelsäurefreier) Salpetersäure übergossen. ¹/₂ Stunde im Wasserbade erwärmt. darauf mit 50 ccm Salzsäure versetzt, aufgekocht, in ein 250 ccm-Kölbehen gespült und weiter wie vorhin verfahren.

Von der Gesamtmenge Schwefelsäure wird die zuerst gefundene, fertig gebildete abgezogen und aus dem Rest durch Multiplikation mit 0,4 der Gehalt an Schwefel berechnet.

Schwefelsäure wie Schwefel werden als an Calcium gebunden aufgeführt.

3. Bestimmung von Kohlenstoff, Sand und Thon.

10 g der fein geriebenen Knochenkohle werden in einer tiefen Porzellanschale unter Bedecken mit einem Uhrglase mit etwas Wasser und 50 ccm Salzsäure versetzt, 10 Minuten gekocht, der Rückstand auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, darauf bis zur Konstanz des Gewichtes bei 1200 getrocknet und gewogen. Nach dem Wägen giebt man das Filter nebst Inhalt verlustlos in einen vorher gewogenen Platintiegel und erhitzt letzteren so lange, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Die Gewichtszunahme minus Filterasche giebt Thon + Sand und diese vom ersten Gesamtrückstande abgezogen die Menge Kohlenstoff.

Anm. Eine gut gebrannte oder wieder belehte Knochenkohle darf verdünnte Natronoder Kalilauge beim Kochen nicht braun färben.

4. Bestimmung der Entfärbungskraft.

Die Entfärbungskraft der Knochenkohle wird im kleinen mit Hilfe des Stammer'schen Farbenmasses (S. 455) wie folgt bestimmt:

Man stellt zunächst den Zuckergehalt der Durchschnittsmuster des unfiltrierten und des durch Knochenkohle filtrierten Saftes mittelst Polarisation fest, bestimmt die Farbe beider Säfte, auf 100 Teile Zucker bezogen, und findet in der Differenz dieser beiden Zahlen die durch die Kohle entfernte Farbenmenge. Es wird dieselbe in Prozenten der ursprünglichen Farbe angegeben.

Man kann auch mit Umgehung der Zuckerbestimmung die erhaltenen Farbenzahlen direkt mit einander vergleichen, wenn man beide Säfte auf gleiches Saccharometergewicht bringt.

Beispiel: Die Polarisation eines unfiltrierten Dünnsaftes ergab $10,2^{0}/_{0}$ Zucker und die Bestimmung der Farbe, bei einer Ablesung von 15 Graden der Skala: $\frac{100}{15} = 6,7$. Auf 100 Teile Zucker berechnet, enthält mithin der Saft nach dem Ansatz:

$$10.2:100 = 6.7:x (-65.7 \text{ Farbe}).$$

Der durch Knochenkohle filtrierte Dünnsaft ergab $10.4\,^{9}/_{0}$ Zucker, abgelesene Grade am Farbenmass = 45.0, mithin $\frac{100}{45.0}$ = 2.2 und auf 100 Zucker bezogen:

$$10.4:100 = 2.2:x (= 21.2 \text{ Farbe}).$$

Die Differenz zwischen diesen beiden, die Stärke (Intensität) der Farben bezeichnenden Zahlen 65,7 — 21,2 = 44,5 entspricht der durch die Knochenkohle weggenommenen (absorbierten) Farbenmenge; mithin sind:

$$65,7:44,5 = 100: x (= 67,7 \, ^{0}/_{0})$$

des im unfiltrierten Dünnsafte enthaltenen Farbstoffs vermittelst der Filtration durch die Knochenkohle entfernt.

Ausführung eines Versuches im Laboratorium:

Man löst zunächst eine beliebige Menge einer Melasse, etwa 200—250 g zu 1000 ccm und bestimmt die Farbe der Lösung. Die zu prüfende Kohle wird, wenn thunlich, in frisch ausgeglühtem Zustande, anderenfalls bei 140 getrocknet, zu der Bestimmung ver-

wendet; es muss dabei die Körnung derselben bei den verschiedenen Kohlen, deren Entfärbungskraft bestimmt und verglichen werden soll, eine möglichst gleiche sein.

Man übergiesst in einer Porzellanschale 100 g der zu prüfenden Kohle mit 400 ccm obiger Melasselösung und bestimmt durch Wägung das Gesamtgewicht der gefüllten Schale. Der Inhalt wird hierauf zum Sieden erhitzt und 5 Minuten lang im Kochen erhalten. Nach vollständigem Erkalten wird, um die Konzentration der Lösung wieder auf die vorherige Stärke zu bringen, die Schale abermals auf die Wage gebracht und das beim Kochen verdampfte Wasser genau ersetzt. Nachdem der Inhalt gut gemischt und filtriert ist, bestimmt man die Farbe abermals. Die Differenz beider Farbenzahlen entspricht der durch die Kohle bewirkten Entfärbung und wird auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet.

Beispiel: 200 g einer Melasse, auf 1 l verdünnt, gab eine Lösung von 24,2 Farbe. Nach der Behandlung der Lösung mit Knochenkohle in vorstehend beschriebener Weise wurde die Farbe zu 3,5 bestimmt. Die Entfärbung betrug mithin: 24,2 — 3,5 = 20,7 und auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet:

24,2:20,7 = 100: x (= 85,5%)

5. Über die Bestimmung der Kohlensäure

vergl. unter Mergel (S. 98), über die Bestimmung der Phosphorsäure unter Düngemittel (S. 148).

6. Bestimmung des Zuckergehalts in der Knochenkohle.

Soll die in der Fabrikation verwendete Knochenkohle auf Zuckergehalt untersucht werden, so bestimmt man in einer Probe das Wasser, eine andere Probe (etwa 100 g) zieht man nach dem Zerstossen mit Alkohol aus und polarisiert den Alkoholauszug wie üblich (vergl. S. 444).

b) Saturationsgas.

1. Bestimmung der Kohlensäure.

Um das im Saturationsprozess verwendete Kohlensäuregas auf Gehalt an Kohlensäure zu untersuchen, setzt man an den an der Leitung zwischen der Pumpe und den Saturationsgefässen angebrachten Probehahn einen Gummischlauch, verbindet diesen mit einer geeigneten Gas-Messröhre, lässt das Gas einige Minuten durch dieselbe streichen, bis alle Luft verdrängt und die Röhre ganz mit dem Gase angefüllt ist, lässt die Kohlensäure durch Kalilauge absorbieren und berechnet aus dem ursprünglichen und zurückbleibenden Volumen die Reinheit des Gases.

Weil diese Untersuchung selten vorgenommen zu werden pflegt, kann hier von einer eingehenden Beschreibung abgesehen werden.

2. Prüfung auf schweslige Säure.

Auf eine Beimengung der schwefligen Säure prüft man in der Weise, dass man das Gas aus dem Probehahn durch eine mit Stärkekleister versetzte Lösung von Jod in Jodkalium oder durch eine verdünnte Lösung von chlorsaurem Kalium und Indigo strömen lässt. Bei Anwesenheit von schwefliger Säure werden beide Lösungen allmählich entfärbt.

3. Prüfung auf Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelwasserstoff giebt sich schon am Geruch beim Ausströmen aus dem Probehahn zu erkennen; nötigenfalls prüft man durch einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen, den man von dem Gas umströmen lässt und der bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff gebräunt bezw. geschwärzt wird.

Bei Gegenwart von schwefiger Säure kann kein Schwefelwasserstoff zugegen sein, weil diese Gase sich gegenseitig zersetzen.

VIII. Rohrzucker.

Der fertige Konsumzucker wird im allgemeinen wie der Rohzucker etc.

1. Wasser.

10 g des feinen Zuckerpulvers werden in einem Trockenkölbehen (oder einem Tiegel von Kupferblech mit übergreifendem Deckel) bis zur Konstanz des Gewichtes (meistens genügen 2—3 Stunden) bei 105—110° getrocknet.

2. Zucker.

Das für die einzelnen Polarisationsapparate geltende Normalgewicht (S. 444, also für den Soleil-Ventzke-Scheibler Apparat 26,048 g für 100 ccm etc.) wird in Wasser gelöst, wenn nötig mit Bleiessig, Thonerdehydrat oder Knochenkohle (für letztere ist die S. 448 erwähnte Korrektion anzubringen) geklärt und wie üblich polarisiert.

Um die durch etwaige Ungenauigkeit der Skala bedingten Fehler auszugleichen, hat Scheibler die sogenannte Hundertpolarisation vorgeschlagen. Hierbei wird nach dem Ergebnis der ersten Polarisation mit dem Normalgewicht berechnet, wie viel der angewendeten Zuckerprobe eine Drehung = $100^{\,0}/_{0}$ ergeben würde. Falls die Skala ungenau ist, so giebt diese Menge einen von $100^{\,0}/_{0}$ abweichenden Gehalt, und berechnet man aus diesem Ergebnis die genaue Zahl in folgender Weise:

Angenommen, der Zucker habe $95,2^{\,0}$ bezw. $^{\,0}/_{\,0}$ ergeben, so sind nach der Gleichung:

$$95,2:100 = 13,024: x (= 13,681 g)$$

13.681 g für 50 ccm erforderlich, um für eine richtige Skala 100° Polarisation zu geben. Findet man statt dessen nur 99,8° Drehung, so ist der wirkliche Zuckergehalt nach der Gleichung:

$$13,681:13,024 = 99.8:x (= 95.0)$$

d. h. statt $95,2^{\circ}/_{\circ}$ nur $95,0^{\circ}/_{\circ}$.

Sind statt 99,8° Drehung bei der 2 ten Polarisation 100,3° gefunden, so ist 13,681:13,024 = 100,3:x (= 95,48)

der wahre Zuckergehalt 95,48%/o.

Scheibler hat eine besondere Tabelle berechnet, aus welcher man für jeden Polarisationswert direkt ablesen kann, wie viel Gramm Zucker statt des Normalgewichtes 13,024 für 50 ccm abzuwägen sind, um bei einer richtigen Skala 100° Polarisation zu erhalten. Die obige Korrektion wird durch die von Schmidt und Haensch in Berlin konstruierte Keilkompensation für Farben- wie Halbschattenapparate erspart.

3. Invertzueker.

Man ist übereingekommen, einen Zucker für frei von Invertzucker zu erklären, wenn 10 g desselben mit 100 ccm heissem Wasser gelöst und mit 5 ccm Fehling'scher Lösung gekocht, keine Reduktion ergeben. Tritt Reduktion ein, so bestimmt man den Invertzucker nach S. 452 und bringt für die Polarisation nach S. 453 eine entsprechende Korrektion an.

4. Raffinose.

Die Bestimmung der Raffinose im Zucker hat neucrdings eine besondere Wichtigkeit erlangt, weil die Steuerbehörde ihr Augenmerk darauf gerichtet hat. Die Raffinose besitzt nämlich ein stärker rechtsdrehendes Vermögen als Rohrzucker; es kann darnach ein zur Ausfuhr gelangender Zucker höher polarisieren, d. h. zuckerreicher erscheinen, als er in Wirklichkeit ist; derselbe würde alsdann eine höhere Summe bei der Ausfuhr an Steuer-Bonifikation erhalten, als er nach seinem wirklichen Gehalt an Rohrzucker beanspruchen kann. Über die Bestimmung der Raffinose vergl. S. 453.

5. Asche.

3 g Zucker werden in einer flachen Platinschale mit reiner konzentrierter Schwefelsäure angefeuchtet und nach S. 455 eingeäschert.

6. Verunreinigungen.

Bei den Konsum-Zuckersorten (Brot-, Würfel-, Pilé- und Farinzucker) pflegen Verunreinigungen oder absichtliche Beimengungen zu den grössten Seltenheiten zu gehören.

Etwaige Zusätze von Gips, Schwerspat, Kreide, Mehl etc. geben sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser zu erkennen — ein guter Konsumzucker muss sich leicht, klar und vollständig in Wasser lösen.

Durch eine Bestimmung der Asche findet man die Menge der beigemengten mineralischen Zusätze; durch Auflösen einer grösseren Menge Zucker in Wasser, Filtrieren durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter, Trocknen und Wägen, sowie durch eine mikroskopische Untersuchung dieses Rückstandes erfährt man die Menge und Art vorhandener organischer Beimengungen.

Um die weniger reinen Zuckerprodukte, Raffinerie-Sirupe etc., auf Zusatz von Stärkesirup, Särkezucker und Dextrin zu prüfen, macht man einen Gärversuch (vergl. Stärkezucker etc. S. 467), bei welchem diese zum Teil als stark rechtsdrehende Substanzen zurückbleiben.

Nach Casa-Major löst ein mit Stärkezucker gesättigter Methylalkol aus einem fraglichen Gemisch nur den Rohrzucker, nicht aber den Stärkezucker.

Zur Unterscheidung von Rübenzucker und Zuckerrohrzucker wird angeführt, dass indigschwefelsaures Kalium (Indigkarmin) beim Erwärmen mit konzentrierten Lösungen von Rübenzucker bei einer Temperatur, bei welcher dieser noch nicht die zum Erstarren nötige Konsistenz hat, infolge geringer vorhandener Spuren von salpetersauren Salzen entfärbt wird, dagegen bei Zuckerrohrzucker nicht.

Stärkezucker und Stärkesirup.

1. Wasser.

Etwa 5 g werden in derselben Weise wie die Zuckersäfte (S. 454) getrocknet. Oder man löst 10 g Stärkezucker bezw. Sirup in 100 ccm Wasser, giebt hiervon nach dem Mischen 25 ccm (oder auch 50 ccm) in ein mit geglühtem Seesand beschicktes Glasschälchen, trocknet erst bis zum Sirup im Wasserbade ein und zuletzt bei 100° 4—5 Stunden im Vakuum.

Es empfiehlt sich unter allen Umständen, derartige zuckerhaltige Stoffe, welche unter gewöhnlichem Luftdruck bei $100^{\,0}$ (selbst in Sand verteilt) nicht vollständig ihr Wasser verlieren und bei über $100^{\,0}$ sich leicht zersetzen, im Vakuum auszutrocknen.

2. Traubenzueker und Dextrin.

50 ccm der vorhin dargestellten Lösung werden auf 500 ccm verdünnt, oder 10 g Stärkezucker bezw. Sirup werden zu 1000 ccm Wasser gelöst und in 25 ccm davon der Traubenzucker nach Meissl—Allihn (S. 213) bestimmt.

Diese Methode ist indes hier nicht genau. Denn die im Stärkezucker neben Traubenzucker vorhandenen dextrinartigen Verbindungen reduzieren ebenfalls Kupferlösung und zwar um so mehr, je grösser der Überschuss an letzterer ist. Aus dem Grunde wird nach E. Sieben in die Titration in diesem Falle relativ richtigere Resultate liefern, als die Gewichtsanalyse. Aber auch so fallen die Resultate noch um ½ bis fast die Hälfte zu hoch aus. E. Sieben nimmt mit Anderen an, dass im Stärkezucker auch Maltose vorkommt und dass man den wahren Gehalt an Traubenzucker ziemlich annähernd dadurch findet, dass man denselben durch eine möglichst neutrale Lösung von Kupferacetat fällt, welches Maltose und Dextrin nicht reduziert.

Man fertigt eine Lösung von thunlichst neutralem Kupferacetat an, bestimmt darin den Kupfergehalt durch Reduktion mit überschüssiger Traubenzucker-Lösung, die Essigsäure durch Übersättigen mit titrierter Natronlauge und Zurücktitrieren mit Schwefelsäure; die Kupferacetatlösung soll zweckmässig "halbnormal" sein, d. h. 15,86 g Kupfer im Liter enthalten.

Man löst 10 g des Stärkezuckers bezw. Sirups in 500 ccm Wasser und versetzt hiervon zwei Proben von 25, 50 ccm etc. in Medizinflaschen mit je 100 ccm der Kupferacetatlösung, verschliesst mit gut schliessenden Pfropfen und digeriert 2 Tage bei 45°. Nach beendeter Reduktion werden 50 oder 75 ccm der klaren Flüssigkeit abgezogen, und wenn nach 1 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur keine weitere Reduktion erfolgt, mit 45 ccm Seignettesalznatronlauge und 40 ccm einer 1°/0 igen Traubenzuckerlösung versetzt, gekocht und das abgeschiedene Kupferoxydul als Cu gewogen. Die Differenz zwischen der ursprünglich angewendeten und zuletzt noch in Lösung befindlichen Kupfermenge giebt die von dem Traubenzucker des Stärkezuckers reduzierte Menge Kupfer.

Zur Bestimmung des Dextrins, d. h. der neben Traubenzucker vorhandenen invertierbaren Stoffe, werden 5 g Stärkezucker in 400 ccm gelöst, mit 40 ccm Salzsäure von 1,125 specifischem Gewicht versetzt, eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt, mit Natronlauge neutralisiert, auf 500 ccm aufgefüllt und in 25 ccm

oder 50 ccm der Zucker nach Meissl S. 214 oder durch Titration bestimmt. Indem man von dem Gesamtzucker den gefundenen Tranbenzucker abzieht, den Rest mit 0,9 multipliziert, erhält man die Menge "Dextrin".

3. Bestimmung der vergärbaren Stoffe.

100 g Stärkezucker bezw. Sirup werden in 1 l Wasser gelöst, hiervon etwa 200 ccm in einen 500 ccm-Kolben K gegeben und dazu eine genügende Menge (20—30 g) Presshefe gesetzt. Darauf verschliesst man den Kolben mit einem 2fach durchbohrten Pfropfen, durch dessen eine Öffnung ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr v bis auf den Boden des Kolbens geht, während die 2. Öffnung zur Aufnahme eines Chlorcalciumrohres oder eines kleinen Schrötter'schen Trichters dient.

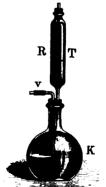


Fig. 165. Kölbehen für Vergärungen.

¹⁾ Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reiches 1884, S. 837.

Der so beschickte Apparat wird gewogen, das Rohr v durch ein mit Glasstab verstopftes Stück Kautschukschlauch geschlossen und mehrere Tage (meistens 4 Tage), d. h. so lange bei 17,5—20 hingestellt, bis keine Gewichtsabnahme mehr statthat.

Dann öffnet man den Verschluss am Rohr v, legt ein mit Kalihydrat und Chlorcalcium beschicktes Rohr vor, verbindet Aufsatzrohr T mit einem Aspirator und leitet zur Entfernung der eingeschlossenen Kohlensäure einige Zeit trockne und kohlensäurefreie Luft durch.

Darauf wird der Kolben unter Wiederherstellung des Verschlusses bei v gewogen und aus dem Gewichtsverlust an Kohlensäure nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O$$

der Gehalt an Invertzucker bezw. vergärbaren Stoffen berechnet, indem man den Gewichtsverlust mit 2,045 oder, weil nach Pasteur nur etwa $95\,^{\circ}/_{0}$ des Invertzuckers in Kohlensäure und Alkohol übergeführt werden, richtiger mit 2,15 multipliziert. Angenommen, die in der 200 ccm-Lösung verwendeten 20 g Stärkezucker würden bei der Gärung 5,56 g an Gewicht verloren haben, so würden diese $5,56 \times 2,15 = 11,954$ g Invertzucker entsprechen, also würden 100 g Stärkezucker $59,77\,^{\circ}/_{0}$ Invertzucker bezw. vergärbaren Zucker enthalten.

Oder man ermittelt den Alkoholgehalt in dem vergorenen Rückstand, indem man von den 200 ccm die Hälfte abdestilliert, von dem Destillat das specifische Gewicht bestimmt, die diesem entsprechende Menge Gewichtsprozent Alkohol aus einer Alkohol-Tabelle abliest und daraus durch Multiplikation mit 1,956 oder aus genanntem Grunde richtiger mit 2,06 den Gehalt an Traubenzucker berechnet.

Angenommen, es sind in dem Destillat 5,82 g Alkohol gefunden, so haben die 200 ccm = 20 g Substanz $5.82 \times 2.06 = 11,989$ g oder 100 g Stärkezucker -59.95 0 /₀ Invertzucker bezw. vergärbare Stoffe enthalten.

Man kann nach E. Sieben die Gärungsresultate nur auf vergärbare Stoffe und nicht auf "Traubenzucker" zurückführen, weil der Stärkezucker neben Traubenzucker noch andere dextrinartige Verbindungen enthält, welche ebenfalls mit Hefe zu Alkohol und Kohlensäure zerfallen.

M. Jodlbauer¹) empfiehlt für die Gärversuche bei Zuckerarten eine $8^{0}/_{0}$ ige Lösung, 2 g Zucker in 25 ccm Wasser, dazu 1 ccm der Hayduck'schen Nährlösung (enthaltend: 0,025 g Monokaliumphosphat, 0,0085 g Magnesiumsulfat und 0,02 g Asparagin) und 1 g, d. h. 50 $^{0}/_{0}$ des verwendeten Zuckers von einer frischen, gereinigten, auf einer Thonplatte entwässerten Bierhefe.

Die Gärung wird in einem Wasserbade vorgenommen, dessen Temperatur mittelst eines Thermoregulators auf 38° gehalten werden kann.

Das Gasableitungsrohr T ist mit einem Kühler verbunden und daran schliesst sich ein U-förmiges Rohr, welches mit konzentrierter Schwefelsäure angefeuchtete Glasperlen enthält und weiter einen Kaliapparat. In letzterem wird die entwickelte Kohlensäure aufgefangen und direkt gewogen.

Rohrzucker gebraucht zur Vergärung doppelt soviel Zeit als Dextrose. Zur Prüfung, ob aller Zucker vergoren ist, soll die verdünnte Gärflüssigkeit in einer Kontrollprobe mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g essigsaurem Natrium auf dem Wasserbade erhitzt werden; wenn noch nicht aller Zucker vergoren ist, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und liefert einen gelben Niederschlag.

¹) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie Bd. 38, S. 308, und Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, Bd. 28, S. 625.

^{. 2)} Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft, Berlin 1884, S. 1000.

Die letzten Mengen Kohlensäure werden unter Erwärmen und Durchleiten von ${\rm C}\,{\rm O}_{\bullet}$ -freier Luft ausgetrieben.

Unter Einhaltung dieser Vorsichtsmassregel ist nach Jodlbauer 1 Teil ('0, = 2,029 Teilen Rohr- und = 2,148 Teilen Traubenzucker (Dextrose).

Die unvergärbaren Stoffe des Stärkezuckers bezw. Sirups besitzen stark rechtsdrehende Eigenschaften und beruht hierauf das Verfahren, die Verwendung dieser Fabrikate bei der Weinbereitung nachzuweisen. Versetzt man die stark konzentrierte wässerige Lösung mit 90% jegem Alkohol, so bleiben die am stärksten rechtsdrehenden Stoffe (darunter das sog. Amylin) in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst; verdampft man den grössten Teil des Alkohols und setzt das 4—6 fache Volumen Äther zu, so werden sie gefällt und lassen sich durch Lösen in Wasser, Entfärben mit gereinigter Knochenkohle auf ihre rechtsdrehenden Eigenschaften untersuchen.

Durch Fällen und Reinigen mit Alkohol lässt sich nach Schmitt und ('obenzl ein Körper "Gallisin" (C₁₂H₂₄O₁₀) isolieren, welcher zum Unterschiede von Dextrin Fehling'sche und Knapp'sche Lösung reduziert, mit schwachen Säuren in Traubenzucker übergeht und stark rechtsdrehende Eigenschaften besitzt.

4. Asche.

5-10 g Stärkezucker bezw. Sirup werden eingetrocknet, dann verkohlt, die Kohle entweder direkt im Sauerstoffstrom verbrannt oder erst mit Wasser ausgezogen etc. (vergl. S. 187).

5. In Wasser unlösliche Stoffe.

20 g Stärkezucker oder Sirup werden in 300—500 ccm Wasser gelöst, durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, hinreichend ausgewaschen und der auf dem Filter verbliebene Rückstand nach dem Trocknen bei 105° gewogen. Derselbe kann weiter gleichzeitig zur mikroskopischen Untersuchung dienen.

Zuckercouleur.

Die Zuckercouleur wird meistens aus Stärkezucker, nur selten aus Rohrzucker unter Zusatz von etwas Natriumkarbonat hergestellt. Man unterscheidet:

- 1. Spirituosen- oder Rumcouleur (zum Färben der Spirituosen), welche in 80% jegem Spiritus vollständig löslich sein oder wie man sagt "stehen" muss.
- 2. Biercouleur (zum Färben von Bier, Wein, Essig etc.), welche noch etwas Dextrin aufweisen kann, aber auch in $75\,^{\circ}/_{0}$ igem Spiritus löslich sein muss. Man unterscheidet beide Sorten durch Lösen in $80\,^{\circ}/_{0}$ igem Spiritus, worin erstere Couleur ganz löslich ist, letztere nicht. Ist eine Zuckercouleur in $75\,^{\circ}/_{0}$ igem Alkohol nicht löslich oder gar zum Teil in Wasser unlöslich, so ist sie zu verwerfen.
- 3. Die Asche, welche wie bei Zucker (S. 455) bestimmt wird, soll nicht mehr als $0.5^{\,0}/_{0}$ betragen. Eine Zuckercouleur, welche z. B. aus Melasse dargestellt wird, enthält erheblich mehr Asche.
- 4. Die Farbe kann nach S. 455 mit dem Stammer'schen Farbenmass ermittelt werden.

Obstkraut, Rübenkraut (oder sog. Mus) und Malzkraut (oder sog. Maltose).

Das Obstkraut wird ebenso wie das Rübenkraut (richtiger Sirup oder "Gelee") durch Eindunsten des Obst- bezw. Zuckerrübensaftes gewonnen. Hierzu gesellt sich

das sogenannte Malzkraut, welches durch Einwirkung von Diastase (Malz) auf Maisstärke etc. gewonnen wird und denselben Zwecken dienen soll.

Das wertvollere Obstkraut wird vielfach durch das Rübenkraut, Malzkraut oder auch durch die billigen Stärke- oder Dextrinsirupe verfälscht.

Die Untersuchung und Nachweisung der Verfälschungen kann in folgender Weise geschehen: 1)

1. Wasser.

3—5 g Kraut bezw. Sirup werden wie Zuckersäfte etc. (S. 454) behandelt. Oder man löst ebenso zweckmässig und sicher 10 g in 100 ccm Wasser, bringt hiervon 25 bezw. 50 ccm in ein flaches, mit hinreichend geglühtem Seesand beschicktes Glasschälchen, dampft erst bis zur Sirupkonsistenz im Wasserbade ein, bringt dann in einen Vakuum-Trockenschrank und trocknet 4—5 Stunden im Vakuum bei 100°.

Nur letzteres Trockenverfahren liefert konstante und richtige Resultate.

2. Prüfung des optischen Verhaltens.

10 g Kraut bezw. Sirup werden in etwa 80 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm (zuweilen auch mit 15—20 ccm) Bleiessig versetzt, auf 100 ccm gebracht und im 200 mm-Rohr polarisiert. A. Stutzer²) nimmt eine 5 fache Verdünnung; 100 g werden in einem Becherglase abgewogen, in wenig heissem Wasser gelöst, unter Abkühlen auf $^{1}/_{2}$ l gebracht, hiervon nach hinreichendem Mischen 200 ccm genommen, diese mit einem annähernd gleichen Volumen gereinigter und völlig trockner Knochenkohle versetzt und über Nacht in einem bedeckten Becherglase stehen gelassen. Am folgenden Tage wird ein Teil der Flüssigkeit abfiltriert, 100 ccm des Filtrats mit 10 ccm Bleiessig versetzt und das Filtrat hiervon in einem 220 mm-Rohr polarisiert.

Wir haben gefunden, dass bei einer Verdünnung von 1:10 die Lösungen durch Zusatz von 10 bezw. 15 ccm Bleiessig für die Polarisation durchweg hinreichend klar werden. Die Anwendung von Knochenkohle hat den Nachteil, dass sie neben Farbstoffen etc. auch Zucker absorbiert (vergl. S. 448).

3. Bestimmung der Zuckerarten.

10 g des Krautes werden in 1000 ccm Wasser gelöst, filtriert, von dem Filtrat 25 ccm nach der Methode von Meissl-Allihn nach S. 213 mit 60 ccm Fehling'scher Lösung (30 ccm Kupfersulfat- und 30 ccm Seignettesalzlösung) zum Sieden erhitzt und 2 Minuten im Sieden erhalten. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird durch ein vorher gewogenes Asbestfilter in einem Glasröhrchen filtriert und nach der Reduktion als Kupfer gewogen.

100 ccm der filtrierten Lösung werden ferner mit 10 Tropfen Salzsäure 30 Minuten im Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten wieder auf 100 ccm aufgefüllt und hiervon 25 ccm wie vorhin behandelt.

Der nach der Inversion mehr gefundene Zucker wird als Rohrzucker in Rechnung gebracht; dieses ist offenbar nicht ganz richtig, weil auch vorhandenes Dextrin etc. mit invertiert sein kann. Indes soll auf diese Weise nur der leicht invertierbare Anteil der Zuckerarten zum Ausdruck gebracht werden.

Über die Bestimmung der Maltose vergl. S. 214 und über die Trennung der einzelnen Zuckerarten S. 216—220.

¹⁾ Vergl. Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, Bd. 28, S. 404.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, S. 700.

4. Bestimmung der Säure.

100 bezw. 200 ccm der vorstehenden filtrierten Lösung werden unter Zusatz von Phenolphtalein als Indikator in üblicher Weise mit $^1/_{10}$ -Normal-Alkalilauge titriert und die Säure als "Äpfelsäure" berechnet; 1 ccm $^1/_{10}$ -Normallauge = 0,0067 g Äpfelsäure oder 1 Teil Na₂O = 2,161 Teile Äpfelsäure.

5. Bestimmung des Stickstoffs.

3—5 g des Krautsirups werden in einem kleinen, vor der Lampe geblasenen, leichten Glascylinderchen von etwa 3—4 ccm Inhalt oder in Stanniolkapseln abgewogen, letztere mit Inhalt in einen Glaskolben gegeben und in bekannter Weise nach der Methode von Kjeldahl (S. 133) auf Stickstoffgehalt untersucht. Das Glascylinderchen bezw. das Stanniol wirken weder bei der Zerstörung der Substanz durch Schwefelsäure, noch bei der Destillation mit Natronlauge störend.

A. Stutzer verwendet (l. c.) 10 g Substanz, welche auf recht dichtem, möglichst stickstofffreiem Filtrierpapier abgewogen und mit der doppelten Menge Schwefelsäure (nämlich 40 ccm) etc. behandelt werden. Indes bekommt man durch Anwendung der Hälfte Substanz hinreichend genaue Resultate.

6. Bestimmung der Mineralstoffe.

25 g Kraut werden wie üblich in entsprechend grossen Platinschalen erst mit kleiner Flamme verkohlt, die Kohle im Mörser zerdrückt, mit Wasser ausgezogen und die noch vorhandenen Kohle alsdann nach dem Trocknen weiss gebrannt; zu dem Rückstand giebt man die erste wässerige Lösung, verdampft zur Trockne, glüht und wägt.

Der Aschenrückstand wird in Salzsäure gelöst, auf 250 ccm gebracht und in je 50 ccm (= 5 g Substanz) Phosphorsäure (nach der Molybdänmethode), Kalk, Magnesia und Kali in üblicher Weise bestimmt.

Um zu zeigen, wie man auf Grund dieser Bestimmungen die einzelnon Krautsorten bezw. Sirupe unterscheiden kann, möge hier die mittlere 1) Zusammensetzung reiner Sorten mitgeteilt werden:

	S Wasser	Invert-	Rohr- zucker	Stickstoff	Säure = Säure = Apfelsäure	Nicht- zucker ²)	S Asche	Phosphor-säure	e Kali	S Kalk	ွှင့် Magnesia	Drehung der Lösung 1:10 e im Halb- schatten- Apparat
Obstkraut Rübenkraut Möhrenkraut	34,88 28,01 31,19	17,85	43,63	0,200 0,727 0,612	1,409	5,23 5,30 7,60	3,80	0,419		0,139 0,104 0,296	0,201	$ \begin{array}{r} -4,45 \\ +5,36 \\ +0,45 \end{array} $
Malzkraut	24,50	tose 50,77	_	0,516	1,227	22,13	1,37	0,718	0,221	0,104	0,232	+ 19,50

Hiernach dient zur Unterscheidung und zum Nachweise von Verfälschungen in erster Linie das optische Verhalten der Lösungen (in einer Verdünnung von 1:10), ferner der Gehalt an Invertzucker und an invertierbarem Zucker.

i) Die Zahlen für Obstkraut bilden das Mittel aus 10 Analysen, für Rübenkraut aus 5, für Malzkraut aus 2 und für Möhrenkraut aus einer Analyse.
 2) Differenz der Summe (Wasser + Zucker + Säure + Miueralstoffe) von 100.

Zusatz von Rübenkraut zu Obstkraut vermindert die Linksdrehung, den Gehalt an Invertzucker, vermehrt dagegen den Gehalt an Rohrzucker (gleichzeitig mit dem an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali).

Zusatz von Stärkesirup und Maltose zu Obstkraut verändert die Linksdrehung in eine grössere oder geringere Rechtsdrehung, wie ebenso beim Zusatz zu Rübenkraut, bei welchem dann gleichzeitig der Gehalt an direkt reduzierendem Zucker erhöht wird. Reines Obstkraut dreht bei einer Verdünnung von 1:10 im 200 mm-Rohr des Laurent'schen Halbschatten-Apparates mindestens 4° nach links, Rübenkraut dagegen mindestens 5° nach rechts etc. Obstkraut enthält zwischen 46,80 bis 57,80°/₀ Invertzucker und zwischen 0—6,52°/₀ Rohrzucker (bezw. invertierbare Zuckerarten), Rübenkraut zwischen 13,67—22,64°/₀ Invertzucker und 37,76 bis 51,09°/₀ Rohrzucker. Obstkraut ferner 0,159—0,241°/₀ Stickstoff, Rübenkraut dagegen zwischen 0,517—0,921°/₀ Stickstoff etc.

Als weitere Unterscheidungsmittel giebt Kyll¹) an, dass Obstkraut beim Eintauchen und Herausziehen eines Glasstabes keinen, Rübenkraut dagegen einen langen Faden hält; dass ferner bei einer Lösung von 1 Teil Kraut in 100 Teilen Wasser das Filtrat von Obstkraut nach Ansäuern mit Salzsäure keinen, Rübenkraut dagegen einen flockigen Niederschlag von organischen Stoffen giebt. Beides ist richtig. Wenn indes Kyll glaubt, nach diesen Prüfungen noch 10 bezw. 5% Rübenkraut im Obstkraut erkennen zu können, so gehört hierzu ohne Zweifel viel Übung und Erfahrung. Wir haben wenigstens in einigen Fällen bei Zusatz von weit mehr als 5% Rübenkraut zu Obstkraut keinen Niederschlag mit Salzsäure erhalten können.

Die Krautsorten enthalten nicht selten Kupferoxyd (von den verwendeten Gefässen herrührend). Man bestimmt es in üblicher Weise in der Asche. Qualitativ lässt sich dasselbe leicht dadurch nachweisen, dass man in die mit Salzsäure angesäuerte Krautlösung einen blanken Eisenstift oder auch ein blankes Messer legt und etwa 24 Stunden darin liegen lässt. Bei Gegenwart von Kupfer überzieht sich die blanke Eisenfläche mit einem roten Anflug von Kupfer.

Neuerdings wird das Obstkraut bezw. Gelee, um es thunlichst hell zu erhalten, mit saurem schwefligsauren Calcium versetzt. Man kann die schweflige Säure wie bei Wein und Bier durch Destillation der wässerigen Lösung unter Zusatz von etwas Phosphorsäure im Kohlensäurestrom und durch Auffangen des Destillats in verdünnter Jodlösung nachweisen.

¹⁾ Chem. Zeitung 1889, S. 66.

Bienenhonig.1)

Bienenhonig oder einfach Honig ist der von den Arbeitsbienen aus den verschiedensten Blüten aufgesaugte und in dem Honigmagen derselben verarbeitete Saft, welcher wieder in den Waben (Wachszellen) zum Zwecke der Ernährung der jungen Brut abgeschieden wird.

Frisch ausgelassen ist der Honig klar und dickflüssig, trübt sich allmählich und erstarrt je nach seiner Znsammensetzung früher oder später zu einer mehr oder weniger krystallinischen Masse.

Für die Farbe und den Geruch des Honigs sind beinahe ausschliesslich die Blüten massgebend, von welchen die Bienen den Honig sammeln; ausserdem ist die Art der Gewinnung von einigem Einfluss auf die Farbe des Honigs.

Der Koniferenhonig ist dunkler, weniger süss, hat bisweilen einen eigenartigen Geruch und Geschmack. Er erstarrt schwieriger wegen seines Gehaltes an Dextrinen.

Die überseeischen sogenannten Havannahonige sind in der Regel sehr unrein, haben eine schmutziggelbe bis braune Farbe, sowie meistens einen schwachen, weniger angenehmen Geruch und Geschmack.

In manchen Gegenden Deutschlands werden auch ganze Waben in den Handel gebracht, die teilweise guten Honig enthalten, zuweilen aber auch Korbstöcken entstammen, deren Inhalt teils aus Honig, Bienenbrut oder gar abgestorbener Brut besteht.

Die chemische Zusammensetzung des Honigs und deren Schwankungen erhellt aus folgenden Zahlen:

	S Wasser	- N-Substans	S Lävulose	S Dextrose	Trauben-	Rokrucker	Gummi	Pollen und Wachs	Sonetiger Sichtzacker	- Asche	Phosphor-säure
Minimum Maximum Mittel	10,00 33,59 20,60	0,03 2,02 0,76	(48,91)	(23,52) (42,67) (34,48)	79,37	(12,91 ²) 1,76	0,12 0,36 0,22	Spur 2,81 0,71	1,23 8,82 2,82	0,02 0,68 0,25	0,006 0,086 0,028

¹) Bei diesem Kapitel sind die Vereinbarungen der unter dem Vorsitz des Kaiserl. Gesundheitsamtes tagenden Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker berücksichtigt worden.

²) Dieser hohe Gehalt an Rohrzucker fand sich in Honig von Bienenstöcken, die in der Nähe einer Rohrzuckerfabrik aufgestellt waren.

Ausserdem enthält der Honig durchweg geringe Mengen Ameisensäure, Farbstoff und Pollenkörner meistens von verschiedenen Pflanzen. Auch kann er aus den Blüten giftiger Pflanzen, wie Rhododendron und Azalea-Arten, giftige Bestandteile aufnehmen.

Normaler Honig zeigt im Polarisationsapparat stets eine Linksdrehung. jedoch sind Koniferenhonig, sowie Honige von trockenen Jahrgängen infolge des Honigtaues, ferner solche mit hohem Rohrzuckergehalt häufig rechtsdrehend.

Die Verfälschungen bestehen in Zusätzen von Wasser, Rohrzucker, Melasse, Invertzucker (Fruchtzucker), Kunsthonig (Honigzucker), Stärkezucker, Stärkesirup und Dextrosezucker. Auch wird das Vorkommen von Zuckerhonig in künstlichen Waben aus Ceresin in der Litteratur erwähnt.

Bei hoher Brut-Temperatur schimmelt wasserhaltiger Honig und geht häufig in alkoholische, später in saure Gärung über.

Bei längerem Stehen scheidet sich der Honig oft in einen unteren krystallinischen, hauptsächlich aus Dextrose bestehenden Absatz und einen oberen flüssigen Anteil, der hauptsächlich die Lävulose enthält. Dieser Umstand verdient bei der Probenahme sowie für die Untersuchung besonders beachtet zu werden. Der Honig muss stets gehörig durchgerührt und gemischt werden, ehe man zur Probenahme schreitet. Die Mischproben von etwa 100 g sind in Gläser mit weiter Öffnung zu füllen und darin mit Kork- oder Glasstöpsel verschlossen aufzubewahren.

1. Bestimmung des Wassers.

5 g Honig werden mit 25 g ausgeglühtem Quarzsand in einer flachen Platinoder Glasschale abgewogen, mit 10 ccm Wasser vermischt und im Wasserbade eingetrocknet. Das Austrocknen geschieht am besten im Vakuum bei 100° (vergl. auch unter Obstkraut S. 470).

Der Trockenrückstand bezw. Wassergehalt kann auch bestimmt werden, indem man das specifische Gewicht einer ca. $10\,^{\circ}/_{\circ}$ unfiltrierten Honiglösung bei $+15\,^{\circ}$ bestimmt und hieraus den Gehalt an Trockensubstanz nach der Halenke-Möslinger'schen Tabelle feststellt.

2. Specifisches Gewicht.

Eine bestimmte Menge Honig (etwa 30 g) werden nach W. Lenz genau mit dem doppelten Gewicht Wasser gelöst, die Lösung, wenn nötig, filtriert und von dem klaren Filtrat das specifische Gewicht bei 15° mit dem Pyknometer oder der Westphal'schen Wage etc. bestimmt (vergl. weiter unter Beurteilung).

3. Polarisation.

10 g Honig werden zu 100 ccm in destilliertem Wasser gelöst. Diese Lösung wird mittelst Thonerdehydrat oder nach Soxhlet durch Kieselguhr und Holzschliff, oder auch, wenn nötig, durch Zusatz von 3 ccm Bleiessig und 2 ccm gesättigter Natriumsulfatlösung geklärt, filtriert und unter Berücksichtigung der Temperatur polarisiert (vergl. S. 444).

W. Lenz¹) glaubte s. Z., dass eine wie vorstehend unter 2 bereitete Lösung von Honig im Verhältnis wie 1:2 im Wild'schen Polaristrobometer mindestens 6°30 nach links drehen müsse.

¹⁾ Chem. Zeitung 1884, S. 613.

Dieses ist aber nicht der Fall, da es, wie schon gesagt, auch mehr oder weniger stark rechtsdrehende Honige giebt.

Ausserdem zeigt der Kunst- oder Zuckerhonig auch Linksdrehung. Das optische Verhalten der Honiglösungen giebt daher allein keinen Anhaltspunkt mehr für die Reinheit eines Honigs.

4. Invertzueker und Rohrzucker.

10 g Honig werden mit 200 ccm heissem Wasser gelöst, mit etwa 2 ccm offizineller Eisenacetatlösung (von 1,086 bis 1,089 specifischem Gewicht, 170,5 g Basisch-Ferriacetat in 1 l enthaltend) geklärt, auf 1000 ccm gebracht und das Filtrat zum Titrieren mit Fehling'scher Lösung verwendet.

Oder man versetzt 25 ccm dieser Lösung (d. h. eine nicht mehr als 0,245 g Invertzucker enthaltende Menge Lösung) mit 25 ccm Kupferlösung und 25 ccm Seignettesalzlösung, verdünnt auf 100 ccm, unterhält letztere 2 Minuten im Sieden, filtriert und bestimmt das reduzierte Kupferoxydul als Cu (vergl. Tabelle IV am Schluss).

Ferner löst man 10 g in 100 ccm heissem Wasser, fügt nach dem Erkalten 50 ccm Hefe-Invertinlösung (vergl. Lösung 21 a unter "Darstellung der Lösungen") hinzu, lässt 2 Stunden bei 50—55° stehen, bringt die invertierte Lösung auf 1000 ccm und bestimmt in 25 ccm wie vorhin den Zucker.

Die Differenz zwischen der ersten und letzten Invertzuckerbestimmung multipliziert mit 0,95 giebt die Menge Rohrzucker.

5. Dextrose und Lävulose.

Zur Bestimmung der Dextrose und Lävulose im Honig benutzt man die S. 216 und folgende angegebenen Methoden.

Es sei jedoch bemerkt, dass die titrimetrische Methode nach Sachsse-Soxhlet und die polarimetrische von Neubauer bei Honig keine übereinstimmenden Resultate liefern, wie dieses in sonstigen Gemischen von Dextrose und Lävulose, z. B. beim Traubenmost der Fall ist. Vielleicht hat dies darin seinen Grund, dass im Honig neben Dextrose und Lävulose eine dritte Zuckerart vorhanden ist, welche sich in ihrem Reduktions- und Drehungsvermögen anders verhält, als Dextrose und Lävulose.

6. Bestimmung des Gallisins im Honig.

Das im natürlichen Honig vorkommende, stark rechtsdrehende Dextrin hat die grösste Ähnlichkeit mit dem Gallisin des Stärkezuckers; sein Drehungswinkel $(a)_D$ scheint nach W. Mader etwa $+82^{\circ}$ zu sein. Im übrigen ist man über die Natur dieses Dextrins noch nicht klar, da es schwer rein darzustellen ist.

W. Mader 1) verfährt zur annähernden quantitativen Bestimmung wie folgt:

- $15~\mathrm{g}$ Honig werden genau abgewogen, in Wasser bei 17,5 $^{\mathrm{o}}$ gelöst und zu 100 ccm aufgefüllt.
- a) Von dieser Lösung werden 20 ccm = 3,0 g Honig auf 250 ccm aufgefüllt und hiervon in 25 ccm nach Meissl (S. 214) der Invertzucker bestimmt.
- b) Weitere 20 ccm ersterer Lösung werden mit 195 ccm Wasser verdünnt und mit 5 ccm Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht bei nur 60° 30 Minuten lang erhitzt. Nach der Inversion wird mit konzentrierter Natriumkarbonatlösung neutralisiert und auf 250 ccm aufgefüllt, filtriert und in 25 ccm oder, wenn der Rohrzuckergehalt ein aussergewöhnlich hoher ist, bloss in 20 ccm + 5 ccm Wasser mit 60 ccm Fehling'scher Lösung unter genauem Einhalten von 2 Minuten Kochdauer die Reduktion vorgenommen.

Die Differenz zwischen den in der invertierten und nichtinvertierten Lösung gefundenen Prozenten mit 0,95 multipliziert ergiebt den Gehalt an Rohrzucker.

¹⁾ Archiv f. Hygiene 1890, Bd. 10, S. 399.

c) Das von der Gesamtinvertzuckerbestimmung (nach b) herrührende Filtrat wird, jedoch bevor es durch das öftere Auswaschen des Kupferoxyduls allzusehr verdünnt ist, zu einer abermaligen Inversion benutzt. Nach der Neutralisation der alkalischen Kupferlösung mit Salzsäure werden noch $5\,^0/_0$ konzentrierte Salzsäure überschüssig zugesetzt und 2 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Sodann wird mit Natriumkarbonatlösung neutralisiert (wobei sofort erkenntlich ist, ob sich reduzierender Zucker gebildet hat), zu 250 ccm aufgefüllt und 50 oder 100 ccm dieser Lösung mit 60 ccm Fehling'scher Lösung zur Zuckerbestimmung verwendet.

Die aus den zuletzt erhaltenen Kupfermengen berechneten Zuckermengen entsprechen

bei reinem Honig dem Gallisin.

Da jedoch selbst bei wenig überschüssiger Säure beim Stehenlassen (etwa über Nacht) das Gallisin zerstört wird, so muss sofort nach der Inversion die Bestimmung ausgeführt werden.

So schlägt denn auch Mader vor, das Filtrat von der Rohrzuckerbestimmung mit $10^{\circ}/_{o}$ konzentrierter Salzsäure 2 Stunden im kochenden Wasserbade zu erhitzen, wobei das Gallisin soweit zerstört werden dürfte, dass bei Gegenwart von Stärkesirupdextrinen gute Resultate erhalten werden könnten.

7. Stickstoff.

Etwa 5 g Honig werden, wie bei Obstkraut S. 471, nach Kjeldahl (S. 133) verbrannt.

8. Säure.

Der nicht gereinigte Naturhonig enthält stets geringe Mengen Säure (Ameisensäure, ferner Milch- und Äpfelsäure); man verwendet 200 ccm der obigen Honiglösungen und titriert in üblicher Weise mit $^{1}/_{10}$ -Normal-Alkalilauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. 1 ccm Normalalkali — 0,046 g Ameisensäure.

9. Pollen und Wachs.

Etwa 20 g Honig werden in Wasser gelöst, durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, hinreichend ausgewaschen, der auf dem Filter verbliebene Rückstand getrocknet und gewogen. Letzterer kann dann zur mikroskopischen Untersuchung Verwendung finden.

10. Asche.

10—20 g Honig werden verkohlt, die Kohle mit Wasser ausgezogen und letztere nach S. 187 verbrannt. Der Asche-Rückstand wird mit Salpetersäure aufgenommen und in der Lösung die Phosphorsäure nach der Molybdän-Methode (S. 143) bestimmt.

11. Nachweis von Verfälschungen, insbesondere von Stärkesirup und -Zucker.

Die Verfahren zum Nachweis der Verfälschungen des Honigs mit Stärkezucker und Stärkesirup sind sehr unsicher geworden, seitdem in den Honigen Dextrine nachgewiesen sind, welche mit denen des Stärkezuckers und Sirups bezw. Dextrinen gleiche Eigenschaften besitzen.

Am wenigsten bewährt hat sich

a) das dialytische Verfahren von O. Haeule, 1) wonach Honig-Dextrine aller Art leicht dialysierbar sein sollen, die Dextrine des Stärke, Sirups oder -Zuckers aber nicht. Viele Nachprüfungen haben die Angaben Haeules nicht bestätigt.

¹⁾ O. Haenle, Chemie des Honigs.

b) Das Gärverfahren.

Die ursprünglich zum Vergären des Honigs von N. Sieben (l. c.) empfohlene Presshefe hat sich ebenfalls nicht bewährt, weil sie auch die Dextrine des Stärkezuckers und -Sirups vergärt. Auch Bierhefe vergärt letztere zum Teil, reingezüchtete Weinhefe (Saccharomyces ellipsoideus) dagegen kaum.

Für die Ausführung des Gärverfahrens soll man daher nur letztere verwenden. 25 g Honig werden in einem 300 ccm-Kolben mit 200 ccm einer Nährsalzlösung¹) gelöst, letztere durch ¹/₄ stündiges Kochen in einem Kolben mit Watteverschluss sterilisiert und nach dem Erkalten mit 5 ccm einer dünnflüssigen, gärkräftigen, reingezüchteten Weinhefe²) versetzt.

Die Flüssigkeit wird bei einer Temperatur von 20—25° gehalten, bis die Gärung — meistens nach 24 bis 48 Stunden — beendet ist, alsdann abgekühlt, mit Wasser auf 250 ccm gebracht, mit Thonerdehydrat oder nötigenfalls mit Bleiessig und Natriumsulfatlösung geklärt und filtriert. Man polarisiert die Lösung entweder direkt oder dampft 200 ccm auf 50 ccm ein und polarisiert diese im 200 mm-Rohr bei 20°. Zeigt der Vergärungsrückstand eine erhebliche Rechtsdrehung, so ist er durch Alkoholfällung auf Dextrine zu prüfen (vergl. unter d).

c) Das Verfahren von E. Beckmann,⁸) welches darauf beruht, dass die Dextrine des Stärkezuckers und -Sirups, besonders deren Barytverbindung durch Methylalkohol leicht gefällt werden, die Dextrine der Naturhonige dagegen nicht.

Das Verfahren wird nach den bisherigen Veröffentlichungen wie folgt ausgeführt:

Man bringt in ein Reagenzglas 5 ccm klare oder geklärte Honiglösung (vergl. unter No. 3, S. 474), welche in 100 ccm 20 g — bei auftretenden geringeren Fällungen 50 g — Honig enthält, versetzt dieselben mit 3 ccm einer Barytlösung, welche 2 g Ba(OH)₂) enthält, und fügt zu der noch klaren Mischung auf einmal, um ein Ansetzen des Niederschlages an die Wände zu vermeiden, 17 ccm Methylalkohol, welcher nicht frei von Aceton zu sein braucht. Bei reinem Honig bleibt die Mischung nach dem Umschütteln klar oder zeigt nur eine schwache flockige Abscheidung, bei Gegenwart einer auch nur geringen Menge von Stärkedextrin, Stärkesirup oder festem Stärkezucker entsteht eine sehr deutliche Fällung.

Für die quantitative Bestimmung wird der Niederschlag nach kräftigem einmaligem Umschütteln sofort und schnell auf Asbest im tarierten, bei 55-60

1) Die Nährlösung enthält:	
Wasser	Kaliumkarbonat 0,60 g
Weinsäure 4,00 g	Kaliumsilikat 0,07 "
Ammoniumnitrat 4,00 ,	Magnesiumkarbonat 0,40 "
Ammoniumphosphat 0,60 "	Eisensulfat 0,07 ,
Ammonium sulfat 0,25 "	Zinksulfat 0,07 ".
Auch kann ebenso einfach eine zuckerfrei	e Hefeabkochung als Nährlösung verwendet

³) Dieselbe kann unter anderem durch Dr. Möslinger in Neustadt a. d. Hardt bezogen werden.

⁸⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1896, S. 263.

⁴⁾ Die Barytlösung kann nach J. Wagner (vergl. Th. Paul, Untersuchungen über fraktionierte Fällung. Habilitationsschrift. Leipzig 1894, S. 4) zweckmässig mit Bernsteinsäure eingestellt werden, von der man vorher 1 Teil in 4 Teile siedende Salpetersäure von 1,32 specifischem Gewicht eingetragen, 1/2 Stunde gekocht, aus Wasser umkrystallisiert und bei 60° getrocknet hat.

getrockneten Gooch'schen Tiegel abgesaugt, nacheinander mit 10 ccm Methylalkohol und 10 ccm Äther — die hierdurch im Filtrat entstehenden Trübungen rühren von Honigdextrinen her — nachgewaschen, bei 55—60 getrocknet und gewogen.

Dextrinhaltiger Koniferenhonig hat in Mischungen mit Stärkedextrin, -Sirup oder -Zucker keinen Einfluss auf die Fällung. Letzterer gab für 5 ccm einer 20% jegen Lösung nur 0,0248 g, Umbelliferenhonig in gleicher Weise nur 0,0230 g, Apfelhonig desgl. nur 0,0072 g Barytfällung, während die Mischung mit genannten Stärkezuckerfabrikaten entsprechend dem Dextringehalt bedeutend höhere Fällungen lieferten.

Nach diesem Verfahren lassen sich noch nachweisen Zusätze von:

Stärkedextrin Stärkesirup Stärkezucker (festem) $5-10^{\circ}/_{0}$ $10-20^{\circ}/_{0}$ Stärkezucker (festem) $30-40^{\circ}/_{0}$.

Qualitativ lassen sich Stärkesirup und Handelsdextrin im Honig auch noch daran erkennen, dass sowohl der Honig selbst, als besonders die Fällung mit Methylalkohol — 10 Teile Honig mit Wasser auf 10 ccm gebracht und mit 125 ccm Methylalkohol gefällt — nach Reinigen mit Alkohol und Lösen in Wasser mit hellgelber Jod-Jodkaliumlösung, infolge ihres Gehaltes an Erythro- und Amylodextrin eine rotbraune (bei Stärkesirup) und eine rote bis violette Färbung (bei Handelsdextrinen) zeigt.

- d) Verfahren von J. König und W. Karsch. Da fester Stärkezucker wesentlich geringere Mengen von durch Baryt und Methylalkohol fällbaren Dextrinen enthält, so ist dessen Nachweis nach vorstehendem Verfahren nur bei Zusatz grösserer Mengen zum Honig möglich. Wenn aber reiner Stärkezucker verwendet wurde, so kann das Verfahren von Verf. und W. Karsch gute Dienste leisten. Es gründet sich darauf, dass durch Äthylalkohol die rechtsdrehenden Dextrine sowohl der Naturhonige wie der mit Stärkezucker etc. versetzten Honige gefällt werden, dagegen nicht die in den Stärkezuckerpräparaten vorhandene Dextrose, bei deren Verbleiben im Honig der mit Stärkezucker versetzte Honig seine Rechtsdrehung beibehalten wird, während bei Naturhonigen nach Entfernung der rechtsdrehenden Dextrine Linksdrehung eintritt.
- 40 g Honig werden in einem Messcylinder auf 40 ccm mit Wasser aufgefüllt. Von der homogenen Lösung werden 20 ccm in einen 250 ccm-Kolben gebracht und unter langsamem Zutröpfeln und beständigem Umschwenken mit absolutem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt und unter zeitweiligem Umschütteln 2—3 Tage stehen gelassen.

Nach dieser Zeit haben sich alle Dextrine abgeschieden. Nach dem Umschütteln wird filtriert, von dem Filtrat werden 100 ccm vom Alkohol befreit—aber nicht ganz zur Trockne verdampft—, der noch flüssige Rückstand unter Zusatz von Bleiessig und Natriumsulfat mit Wasser auf 20 ccm gebracht und die filtrierte Lösung hiervon polarisiert.

Rechtsdrehende Naturhonige zeigen alsdann Linksdrehung, mit Stärkezucker bezw. -Sirup bis zu 25 $^{\rm o}/_{\rm o}$ versetzte Honige dagegen Rechtsdrehung.

Letztere könnte allerdings auch von zugesetztem Rohrzucker herrühren, der ebenfalls nicht von Alkohol vollständig gefällt wird.

Davon aber, ob der Honig eine grosse Menge (von $10-18^{\circ}/_{\circ}$) Rohrzucker enthält, kann man sich durch eine quantitative Bestimmung des Rohrzuckers nach No. 4 (S. 475) überzeugen.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1895, Bd. 34, S. 1.

Auch wird die obige alkoholische Lösung nach Verdampfen des Alkohols und nach Inversion der wässerigen Lösung, wenn die Rechtsdrehung von Rohrzucker herrührt, Linksdrehung zeigen.

Melasse im Honig kann nach E. Beckmann an der starken weissen bis weissgelblichen Fällung erkannt werden, welche in $25\,^0/_0$ igen, nicht mehr wässerigen Honiglösungen durch Zusatz von Bleiessig und Methylalkohol entsteht. Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

Mehl-Zusatz. Derselbe macht den Honig schleimig und weissstreifig.

Je nach dem zu vermutenden Gehalt werden 10-20 g Honig mit $70\,^{\circ}/_{0}$ igem Alkohol maceriert, filtriert, mit $70\,^{\circ}/_{0}$ igem Alkohol und zuletzt mit kaltem Wasser gewaschen und der unlösliche Rückstand nach der Märcker'schen Methode (S. 221) auf Stärke untersucht. Auch wird der unlösliche Rückstand mikroskopisch auf Stärke geprüft.

Leim und Traganth. Diese Zusätze sind sehr selten und können durch Fällen der wässerigen Lösung mit Tannin-Lösung nachgewiesen werden, womit reiner, durch vorheriges Kochen mit Bolus geklärter Honig nur eine schwache Trübung und später geringe Flocken giebt.

Anhaltspunkte für die Beurteilung.

- 1. Bei der mikroskopischen Prüfung gefundene Pollenkörner, Wachspartikelchen sind nicht zu beanstanden, sie bilden jedoch auch kein Kriterium für die Echtheit des Honigs, da dieselben auch in verfälschtem Honig nachgewiesen wurden. Der Gehalt an verschiedenerlei Pollenkörnern macht die Annahme von Naturhonig wahrscheinlicher, aber auch nicht sicher.
- 2. Das specifische Gewicht der Lösung 1:2 soll nicht unter 1,11 betragen, entsprechend einem Wassergehalt von $25\,^0/_0$.
- 3. Der Aschengehalt beträgt bei normalen Honigen nicht mehr als $0.3\,^{9}/_{0}$, doch kann derselbe bei Honigen, die von den Bienen aus dem Honigtau gesammelt werden, bis zu $0.8\,^{9}/_{0}$ steigen.
- 4. Die Honige sind mehr oder weniger stark linksdrehend, doch giebt es auch rechtsdrehende Honige und zwar vorzüglich Koniferen- und Honigtauhonige. Da sich vorzüglich bei dünnflüssigen Honigen unter Umständen ein krystallinischer Absatz bildet, der vorwiegend aus Dextrose besteht und rechtsdrehend ist, so muss hierauf Bedacht genommen werden.

Es zeigt sich ferner hier und da die Erscheinung, dass ein Honig wegen des geringen Gehaltes an rechtsdrehenden Dextrinen schwach links dreht und dass erst nach der Vergärung die Rechtsdrehung in den Vordergrund tritt.

Kleine Mengen von Rohrzucker setzen ebenfalls nur die Linksdrehung des Honigs herab, grössere bewirken Rechtsdrehung. Solche Honige zeigen nach der Inversion entweder eine Zunahme der Linksdrehung oder eine Umwandlung der Rechtsdrehung in Linksdrehung. Erhebliche Mengen von Dextrinen machen den Honig rechtsdrehend. Diese Rechtsdrehung verschwindet nicht nach der Inversion.

- 5. Der Gehalt des Honigs an Rohrzucker soll im allgemeinen einige Prozent nicht überschreiten, jedoch kommt in Honigen, die in der Nähe von Rohrzucker-Fabriken oder -Lagern von Bienen erzeugt sind, mitunter eine abnorm grosse Menge Rohrzucker es sind bis zu 18% beobachtet worden vor. Dieser Umstand ist daher bei der Beurteilung zu berücksichtigen.
- 6. Enthält der Honig weniger als 1,5% lösliche Nichtzuckerstoffe (berechnet aus der Differenz von löslicher Trockensubstanz und Gesamtzucker), so ist auf Zusatz von künstlichem Invertzucker, Rohrzucker und Dextrosezucker zu schliessen.

- 7. Beträgt die Rechtsdrehung der 10% igen vergorenen Honiglösung mehr wie +3% Bogengrade bei Anwendung des 200 mm-Rohres und giebt er die qualitativen Dextrinreaktionen nach Beckmann, so ist der Honig als mit Glykose oder Stärkezucker versetzt zu bezeichnen. Dasselbe ist der Fall, wenn die nach dem Vergären quantitativ ermittelte Dextrinmenge mehr wie 10% beträgt.
- 8. 5 ccm einer 20% igen Honiglösung dürfen nach dem Beckmann'schen Verfahren, das übrigens noch näher zu prüfen ist, mit 2% iger Barytlösung und Methylalkohol versetzt (vergl. 11c, S. 477) keine 0,1 g übersteigende Fällung geben.
- 9. Honiglösung darf, mit Alkohol nach der Vorschrift 11 d (S. 478) gefällt, keine Rechtsdrehung zeigen, wenn darin nicht grössere Mengen Rohrzucker nachgewiesen sind.

Rohstoffe

und Erzeugnisse der Spiritusfabrikation.

A. Rohstoffe.

I. Wasser.

Für das zur Spiritusfabrikation verwendete Wasser gilt im allgemeinen dasselbe wie für das zur Bierfabrikation verwendete Wasser (vergl. dort und über die "Untersuchung des Wassers" das weiter unten folgende Kapitel).

II. Stärkemehlhaltige Rohmaterialien.

1. Kartoffeln.

Über die Bestimmung des Wassers und der sonstigen Bestandteile vergl. unter Futtermittel (S. 243 bezw. 196 und ff.).

Hier ist noch besonders zu erwähnen die Bestimmung des Stärkemehles.

a) Auf chemischem Wege. 3 g der sehr fein gepulverten, lufttrocknen Substanz werden genau nach S. 221 behandelt.

Die in den Kartoffeln vorhandenen Mengen Zucker, Dextrin etc. können hierbei vernachlässsigt werden, weil sie durchweg nur einige Zehntelprozente (0,1) bis $(0,3)^0/0$ der natürlichen Kartoffel ausmachen. Bei den längere Zeit aufbewahrten und gefrorenen Kartoffeln kann die Menge an Zucker, Dextrin etc. eine grössere und solche werden, dass sie berücksichtigt zu werden verdient.

Alsdann werden 3—4 g der lufttrocknen Substanz oder auch etwa 20 g des natürlichen, feinzerriebenen Kartoffelbreies im Mörser mit kaltem Wasser angerieben, in ein Becherglas gespült, absetzen gelassen, filtriert und das Ausziehen mit Wasser so lange fortgesetzt, bis nichts mehr in Lösung geht (vergl. auch Markbestimmung in Zuckerrübe S. 449).

In dem wässerigen Auszug bestimmt man die löslichen Kohlenhydrate wie im wässerigen Auszuge der Futtermittel (S. 209).

b) Nach dem specifischen Gewicht. Für technische Zwecke wird der Stärkemehlgehalt durchweg nur nach dem specifischen Gewicht der Kartoffeln bestimmt, weil der Gehalt der Kartoffeln an Trockensubstanz und Stärke im allgemeinen mit dem specifischen Gewicht derselben steigt und fällt; dieses gilt wenigstens für die Trockensubstanz, während dieser nicht immer in demselben Verhältnis eine bestimmte Menge Stärke entspricht. Denn wie bei Zuckerrüben das Verhältnis von Zucker zu "Nichtzucker", so ist bei Kartoffeln je nach Boden, Kultur, Pflanzweite und Düngung das Verhältnis von Stärke zu "Nichtstärke" ein verschiedenes, so dass bei einem und demselben specifischen Gewicht der Gehalt an Stärkemehl verschieden sein kann.

Für gewöhnlich wird aber das specifische Gewicht für die Praxis hinreichend genaue Anhaltspunkte liefern können

Unter den Methoden zur Bestimmung des specifischen Gewichtes seien hier erwähnt:

a) Die Stohmann'sche Methode; diese ist in den Laboratorien vielfach üblich und beruht darauf, dass man das Volumen einer bestimmten Gewichtsmenge Kartoffeln ermittelt, woraus sich nach der Formel $s = \frac{g}{v}$ das specifische Gewicht ergiebt (g = absolutes Gewicht, v = verdrängtes Volumen Wasser, s = specifisches Gewicht). Der Stohmann'sche Apparat besteht aus einem auf Stellschrauben ruhenden,

3—5 l fassenden Glascylinder. auf welchem eine mit einer Metallspitze versehene Platte ruht.

Man lässt in den Cylinder zuerst mittelst grösserer Gefässe. zuletzt durch langsames Zutropfen aus einer Bürette so viel Wasser fliessen, dass sich die Metallspitze und deren Spiegelbild genau berühren; dieser Punkt ist bei einiger Übung sehr scharf zu treffen, wenn dafür Sorge getragen wird, dass beim Ende des Wasserzufliessens kein Schwanken des Wasserspiegels statthat.

Alsdann wägt man eine bestimmte Menge (vorher sorgfältig gereinigter und abgetrockneter) Kartoffeln ab und giebt diese in den Cylinder, indem man mittelst des Hebers annähernd die Menge Wasser ausfliessen lässt, als das Gewicht der angewendeten Kartoffeln beträgt, also wenn etwa 985 g

Fig. 166. Stohmanna Apparat.

oder 1040 g Kartoffeln abgewogen sein sollten, 1 l Wasser, oder wenn das Gewicht der Kartoffeln 1555 g oder 1463 g beträgt, 1,5 l Wasser.

Darauf bringt man die Kartoffeln vorsichtig, ohne dass Wasser verspritzt, in den Cylinder, wodurch das noch rückständige Wasser bis nahe an die Metallspitze steigt; den noch fehlenden Rest lässt man aus der graduierten Bürette zufliessen, bis sich die Spitze und ihr Spiegelbild wieder genau berühren. Indem man letztere Menge von der abgelassenen Menge Wasser abzieht, erfährt man die Menge des von den Kartoffeln verdrängten Wassers.

Angenommen, cs sind abgewogen 1040 g Kartoffeln, aus dem Cylinder beim Einfüllen abgelassen 1000 ccm (= 1 l), aus der Bürette wieder zugeflossen 71 ccm, so beträgt die Menge des verdrängten Wassers 1000 - 71 = 929 ccm, also das specifische Gewicht der Kartoffeln:

$$s = \frac{g}{v} = \frac{1040}{929} = 1,119,$$

Kartoffeln. 483

welcher Zahl nach der Tabelle XV am Schluss 28,0% Trockensubstanz und 22,2% Stärkemehl in den Kartoffeln entsprechen.

Anm. Man kann auch die ohne Kartoffeln in den Cylinder bis zur Metallspitze gehende Wassermenge ein für allemal ermitteln und dann jedesmal diejenige Menge Wasser, welche nach Einfüllen der Kartoffeln bis zur Spitze erforderlich ist, feststellen. Angenommen, die erstere Menge Wasser betrage 4025 ccm, die letztere nach dem Einfüllen von 1517 g Kartoffeln 2668 ccm, so haben die 1517 g Kartoffeln 4025 2668 = 1357 ccm Wasser verdrängt, also specifisches Gewicht derselben = $\frac{1517}{1357}$ = 1,118, entsprechend 27,8% Trockensubstanz und 22,0% Stärke.

Es ist bei Anwendung dieser Methode darauf zu achten, dass die gereinigten Kartoffeln dieselbe Temperatur mit dem Wasser besitzen und dass keine Luftblasen an denselben beim Untertauchen unter Wasser haften bleiben; letztere können event. durch Hinund Herbewegen des Hebers entfernt werden.

β) Die Methode von Fesca (Hurtzig, Reimann n. A.); diese beruht auf dem Archimedischen Princip, dass ein jeder Körper beim Wägen unter Wasser so viel von seinem Gewicht verliert, als das Volumen der von ihm verdrängten Flüssigkeit beträgt.

Da nach dem metrischen Gewichtssystem 1 ccm Wasser - 1 g ist, so erfährt man aus dem Gewichtsverlust einer bestimmten Gewichtsmenge eines Körpers unter Wasser in Grammen sein Volumen direkt in Kubikcentimetern.

Angenommen, 1037 g Kartoffeln sollen unter Wasser nur 115 g wiegen, so haben sie an Gewicht verloren 1037 — 115 — 922 g — 922 ccm, welches ihr Volumen ist; also:

$$s = \frac{g}{v} - \frac{1037}{922} - 1{,}124,$$

welchem specifischen Gewicht 29,10 Trockensubstanz und 23,80/0 Stärke entsprechen.

Bei der ältesten Kartoffelwage dieser Art von Fesca bringt man auf die Wageschale e ein 5 kg- oder 10 kg-Gewicht und stellt durch die Kartoffeln in der

Fig. 167. Fescas Wage.

über Wasser befindlichen Wageschale f das Gleichgewicht her; man bringt alsdann die Kartoffeln in den unter Wasser befindlichen Korb g, der auch während des Wägens der Kartoffeln unter Wasser bleiben muss. Da die Kartoffeln jetzt weniger wiegen als das ursprüngliche Gewicht auf e, so legt man auf f so viel Gegengewichte, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Letztere Gewichte geben den

Gewichtsverlust der Kartoffeln unter Wasser an, oder da Grammgewichte — Kubikcentimetern sind, ihr Volumen; indem man die Gewichte in f von denen auf e abzieht, erfährt man das Gewicht der Kartoffeln unter Wasser und berechnet aus
diesen Zahlen wie oben das specifische Gewicht.

Die Wägungen müssen in destilliertem oder doch Regenwasser von 17,5° ausgeführt werden; auch muss der Korb bei dem Wägen der Kartoffeln über Wasser und bei dem Wägen unter Wasser gleich tief in Wasser eintauchen. Dieses wird am einfachsten dadurch erreicht, dass man das Gefäss a stets mit Wasser gefüllt hält; das beim Einbringen der Kartoffeln in den untersten Korb überschüssig vorhandene Wasser lässt man entweder bei b oder auch durch einen am Boden befindlichen Hahn ausfliessen. Die genaue Einstellung des ursprünglichen Gewichtes von 5 oder 10 kg kann durch Schnitte von Kartoffeln geschehen, dagegen dürfen nassfaule, erfrorene, kranke oder verdorbene, oder unreife, verschrumpfte oder stark gekeimte Kartoffeln nicht verwendet werden; die Tabellen gelten nur für gesunde Kartoffeln.

Die vielfach verwendeten Kartoffelwagen von Hurtzig, Reimann u. A. beruhen auf demselben Princip.

2. Getreidearten.

Als solche kommen in Deutschland vorwiegend Mais und Roggen in Betracht. Über die Bestimmung des Stärkemehles in denselben vergl. S. 221. Es erübrigt hier noch, die Extraktbestimmung nach Balling zu beschreiben. 1)

50 g feingemahlenes Getreide werden mit 500 ccm Wasser unter fortwährendem Ersatz des verdunsteten Wassers bis zur vollständigen Verkleisterung — dauert ziemlich lange — gekocht, die Kleistermasse auf die Maischtemperatur von 60° abgekühlt, mit 100 ccm eines klar filtrierten Malzauszuges — bereitet aus 100 g Grünmalz und 1 l Wasser — versetzt und 4—5 Stunden im Wasserbade bei 60° digeriert. Zum Digerieren eignet sich am besten der von Reischauer angegebene, von Soxhlet verbesserte Maischapparat mit Thermoregulator (vergl. Malzuntersuchung unter Bierfabrikation S. 526). — Nach dem Erkalten füllt man die Maische mit Wasser zu 1 l auf, filtriert und dampft entweder, um die Extraktmenge zu finden, 100 ccm des klaren Filtrats in einer gewogenen Schale ein, trocknet bei 100° bis zur Konstanz des Gewichtes und wägt zurück, oder man bestimmt saccharometrisch das specifische Gewicht der erhaltenen Maische, bezw. ermittelt die Saccharometeranzeige mit dem Balling'schen Saccharometer. In beiden Fällen muss die in dem Malzaufguss zugesetzte Extraktmenge (bezw. Saccharometeranzeige) in Abzug gebracht werden. (Vergl. Tabelle No. XII am Schluss.)

Angenommen, die Saccharometeranzeige des in obiger Weise bereiteten Malzaufgusses von 100 ccm betrage $5^{\,0}$, die von der auf 1000 ccm (1 l) aufgefüllten Flüssigkeit $39^{\,0}$, so sind im Liter annähernd 39 g Extrakt enthalten: davon gehen die in 100 ccm Malzaufguss zu $5^{\,0} = 5$ g gefundenen Mengen ab, es bleiben also aus 50 g Getreide 34 g Extrakt übrig oder pro 100 g Getreide $34 \times 2 = 68^{\,0}/_{0}$: diese entsprechen annähernd $68 \times 0.9 = 61.2^{\,0}/_{0}$ gelöster Stärke.

III. Zuckerhaltige Rohstoffe.

Als solche findet in Deutschland im Grossen wohl nur die Melasse Verwendung. Über die Untersuchung von Zuckerrüben vergl. S. 443 und 450.

¹⁾ Vergl. M. Märcker, Handbuch d. Spiritusfabrikation 1886, 4. Aufl. S. 116.

Die Melasse wird durchweg nur durch Spindelung mit dem Beaumé'schen Aräometer auf gärungsfähige Stoffe untersucht. Über die Vergleichung der Grade Beaumé mit Graden Balling-Brix vergl. Tabelle No. XIII am Schluss. Diese Art Bestimmung ist aber sehr ungenau, weil die Melasse sehr dickflüssig ist und ausser Luftblasen Verunreinigung aller Art enthält, welche die Spindelung des specifischen Gewichtes sehr unsicher machen; wenngleich sich die Luftblasen durch schwaches Erwärmen und die Verunreinigungen durch geeignete Filtrationsmittel beseitigen lassen, so enthält die Melasse neben dem Zucker so viel "Nichtzucker" gelöst, dass die einfache Spindelung nicht den wirklichen Zuckergehalt auch nur annähernd angeben kann.

Aus dem Grunde lässt hier auch die optische Untersuchung oder die gewichtsanalytische Untersuchungsmethode im Stich; denn auf das Drehungsvermögen wirken ausser Rohrzucker verschiedene andere optisch wirksame Stoffe der verschiedensten Art, und durch Behandlung der Melasse mit Salzsäure zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mit Fehling'scher Lösung werden neben Rohrzucker eine Reihe anderer Stoffe der Melasse in solche übergeführt, welche Fehling'sche Lösung ebenfalls reduzieren, so dass der Gehalt an Zucker nach dieser Methode zu hoch ausfallen muss.

Am besten bewährt sich hier die Bestimmung des Zuckers durch die Gärprobe.

100 g Melasse werden, wenn sie alkalisch reagiert, erst mit Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion versetzt, auf 1000 ccm mit Wasser verdünnt, hiervon 100 ccm (von 5-10 % Saccharometeranzeige) zur Austreibung der Kohlensäure gelinde erwärmt, dann mit 10-20 ccm einer frisch ausgewaschenen, mit Wasser zu einem dünnen Brei aufgeschlämmten Brennereihefe versetzt und das Gemisch in ein Kölbchen gespült, welches mit einem 2fach durchbohrten Pfropfen verschlossen wird; durch die eine Öffnung geht ein mit Chlorcalcium — oder mit konzentrierter Schwefelsäure durchtränkten Bimssteinstückchen — gefülltes Aufsatzrohr, durch die andere führt ein gebogenes Glasrohr bis zum Boden der Flasche; letzteres wird am oberen Ende mit Kautschukschlauch und Quetschhahn geschlossen, während das Chlorcalciumrohr offen ist (vergl. S. 467, Fig. 165). Kölbchen beschickt und mit dem Aufsatz verschlossen ist, wird das Ganze gewogen und einige Zeit, d. h. so lange bei 25-30 stehen gelassen, bis das jedesmal nach dem Erkalten gewogene Kölbchen nebst Aufsatz keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Alsdann wird unter ganz gelindem Erwärmen und Umschütteln ein trockner Luftstrom durchgeleitet, das Ganze nach dem Erkalten nochmals gewogen und aus dem Gewichtsverlust (Kohlensäure) der Rohrzucker nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4CO_2 + 4C_2H_6O$$

berechnet, d. h. 1 Teil Kohlensäure entspricht 1,943 Teilen Rohrzucker, oder da nach Pasteur bei derartigen Versuchen nur $95-96~^0/_0$ des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure übergeführt werden, so multipliziert man die gefundene Menge Kohlensäure (d. h. Gewichtsverlust) rund mit 2, um die Menge Rohrzucker zu finden.

Oder man bestimmt in der rückständigen Flüssigkeit durch Destillation (siehe weiter unten) den Alkohol und berechnet aus dieser Menge durch Multiplikation mit 1,859 bezw. unter Berücksichtigung des obigen Verhältnisses mit 1,95 die entsprechende Menge Rohrzucker.

Enthält die Melasse, wie bisweilen vorkommt, freie flüchtige Fettsäuren, welche ebenso wie salpetrige Säure die Gärung beeinträchtigen, so versetzt

man die Schlempe mit Schwefelsäure in geringem Überschuss und destilliert unter lebhaftem Kochen 1) mit vorgelegtem Kühler etwa die Hälfte ab; man neutralisiert das Destillat alsdann mit Kalk- oder Barytwasser, fällt den Überschuss an Kalk oder Baryt durch Kohlensäure aus, kocht, filtriert, dampft das Filtrat in einem gewogenen Platinschälchen zu Trockne, wägt nach dem Trocknen bei 100°, glüht über dem Gebläse, wägt den Rückstand und erfährt durch Abziehen des letzteren von dem ersten Rückstand die Menge der flüchtigen Säure.

Auf salpetrige Säure prüft man in bekannter Weise mit Jodkaliumstärkekleister unter Zutröpfeln von verdünnter Schwefelsäure.

IV. Malz und V. Hefe.

Über die Untersuchung des Malzes (der Bestimmung des Extraktgehaltes, des Fermentivvermögens etc.) sowie über Untersuchung der Hefe vergl. unter "Bier und seine Rohstoffe".

VI. Untersuchung der süssen Maische.

a) Qualitative Prüfung.2)

1. Ermittelung des Verlaufes der Zuckerbildung.

Den Verlauf der Zuckerbildung in den Maischen verfolgt man in den Brennereien mit Jodlösung (Auflösung von 1 Teil Jod und 2 Teilen Jodkalium in so viel Wasser, dass die Flüssigkeit braunrot erscheint). Um das Reagens anzuwenden, muss man erst ein klares Filtrat darstellen, was in den Brennereien dadurch erreicht wird, dass man die Maische durch einen langen, strumpfartigen, baumwollenen Beutel filtriert.

Auch muss die Maische vor dem Zusatz der Jodlösung abgekühlt sein; auf 10 Volumen Maischfiltrat nimmt man 1 Volum Jodlösung.

Die verschiedenen Übergangsstufen der Stärke bis zu Maltose werden durch die Jodlösung wie folgt gefärbt:

Lösliche Stärke = blau,
Amylodextrin = violett,
Erythrodextrin = rot,
Achroodextrin
und Maltose
} = farblos.

Eine Blaufärbung des Maischfiltrates bedeutet also, dass der Maischprozess noch nicht beendet oder total verunglückt ist, eine Rotfärbung, dass derselbe zwar begonnen, aber nicht normal verlaufen ist; das Ausbleiben einer Reaktion beweist dagegen den normalen Verlauf der Zuckerbildung.

2. Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke.

Man füllt einen Filtrierbeutel etwa zur Hälfte mit der Maische, presst unter Zusammendrehen des Beutels kräftig ab, füllt den abgepressten Anteil mit Wasser in einen hohen Cylinder und lässt absetzen. Die unaufgeschlossene Stärke setzt sich zu Boden und kann nach Abziehen der klaren Flüssigkeit vom Bodensatz,

¹) Sollte die Melasse wegen ausgeschiedener Krystalle (Kaliumsulfat, Chlorkalium) stark stossen, so filtriert man die Krystalle erst ab.

²) Diese wie die ferneren Prüfungen durchweg nach M. Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation.

Anrühren des letzteren mit Wasser, Wiederabsetzenlassen etc. durch Jodlösung nachgewiesen werden.

b) Quantitative Untersuchung.

1. Bestimmung der unaufgeschlossenen Stärke.

1000 g Maische (bezw. 1 l. dessen Gewicht ermittelt wird) werden in eine 8—10 l fassende Flasche gebracht, mit Wasser fast voll gefüllt, tüchtig durchgeschüttelt und absetzen gelassen; nach etwa eintägigem Stehen wird die Flüssigkeit abgezogen und die Operation etwa 10 mal wiederholt. bis alle löslichen Stoffe (Maltose und Dextrin) entfernt sind. Während anfangs 24 Stunden zum Absetzen notwendig sind, kann man später in 24 Stunden 3 mal abziehen. Der auf diese Weise ausgewaschene Rückstand wird auf ein Filter gebracht, hier weiter mit Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Bevor der Äther vollständig verdunstet ist, löst man den Rückstand vom Filter, lässt ihn nach dem Vortrocknen bei 70—80° lufttrocken werden und wägt ihn. Nach dem Pulverisieren — dasselbe muss sehr fein geschehen — wägt man einen aliquoten Teil des Rückstandes, etwa 3 g ab und bestimmt darin die Stärke nach S. 221, während in einem anderen Teil das Wasser durch vollständiges Austrocknen bei ca. 105° bestimmt wird (vergl. S. 234—237).

2. Bestimmung der Saccharometergrade, der Maltose und des Dextrins.

α) Ermittelung der Saccharometergrade. Die vorher abgekühlte Maische wird erst durch einen trockenen wollenen oder leinenen Spitzbeutel¹) koliert und dann noch womöglich durch ein doppeltes trockenes Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird mit dem Balling'schen Saccharometer untersucht, indem man die reine trockene Spindel langsam in das erst auf die Normaltemperatur (durchweg 17.5 ° für die Aräometer) gebrachte Filtrat senkt.

Das Balling'sche Saccharometer giebt direkt den Extraktgehalt in Prozenten.

Man kann auch das specifische Gewicht der Maische mittelst des Pyknometers oder der Westphal'schen Wage bestimmen und in der Tabelle die dem specifischen Gewicht entsprechenden Saccharometergrade suchen. (Vergl. Tabelle No. XII von Balling und für höhere Zuckerprozente von Brix No. XIII.) Die Grade Balling und Brix weichen nur wenig voneinander ab; die geringen Abweichungen haben für die Praxis kaum eine Bedeutung.

Wenn das klare Maischfiltrat nicht die Normaltemperatur hat, so muss man eine der Temperaturabweichung entsprechende Korrektion anbringen.

Hierzu bedient man sich der folgenden, nach Steinheil's Messungen von Pohl berechneten Korrektionstabelle.

(Siehe Tabelle Seite 488.)

Angenommen, die Saccharometeranzeige ist zu 20 Grad bei 30 gefunden und es soll dieselbe für 15,5 germittelt werden.

Die Temperaturdifferenz ist $30-15.5=14.5^{\circ}$, also: 20 ° Saccharometer = $20+(14.5\times0.0446)=20+0.647=20.65^{\circ}$ korr. Saccharometer; ferner 1,08805 specifisches Gewicht = $1.08805+(14.5\times0.000188)=1.08805+0.00270=1.09078$ korr. spec. Gewicht.

¹⁾ Um einer Verdunstung während des Filtrierens vorzubeugen, hat Delbrück einen besonderen Apparat vorgeschlagen, welcher aus 4 kupfernen Cylindern von je 10 cm Durchmesser und 45 cm Höhe besteht. In diese Cylinder werden die Filtrierbeutel eingehängt und während der Filtration mit kupfernen Deckeln verschlossen.

Spec. Ge- wichte bei 15,5 °	Korrektion des spec. Gewichts für 1°	Saccharo- meter- Proz.	Korrektion der Saccharo- meter-Proz. für 1°	Spec. Ge- wichte bei 15,5 °	Korrektion des spec. Gewichts für 1 °	Saccharo- meter- Proz.	Korrektion der Saccharo- meter-Proz. für 1°
1,00406 1,00818 1,01234	0,000066 0,000067 0,000069	1 2 3	0,0163 0,0166 0,0170	1,04712 1,05161 1,05613	0,000091 0,000095 0,000100	11 12 13	0,0224 0,0235 0,0247
1,01655 1,02080 1,02510	0,000071 0,000073 0,000075	5 6	0,0175 0,0180 0,0185	1,06066 1,06521 1,06977	0,000106 0,000112 0,000120	14 15 16 17	0,0261 0,0277 0,0296
1,02943 1,03380 1,03821 1,04265	0,000078 0,000081 0,000084 0,000087	8 9 10	0,0192 0,0199 0,0207 0,0215	1,07434 1,07891 1,08348 1,08805	0,000130 0,000145 0,000165 0,000188	18 19 20	0,0321 0,0357 0,0397 0,0446

β) Bestimmung der Maltose. 10 g süsse Maische werden abgewogen, mit Wasser zu 250 ccm verdünnt, hiervon 25 ccm mit 50 ccm Fehling'scher Kupferlösung 4 Minuten gekocht und nach S. 214 bezw. 212 weiter behandelt. Über die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge "Maltose" vergl. Tabelle No. V am Schluss.

Man kann die Maltose auch titrimetrisch nach Reischauer (vergl. S. 212) bestimmen, indem man von der vorstehend verdünnten Maische 5 ccm anwendet und in 6 Probierröhrchen mit 1, 2, 3, 4, 5 und 6 ccm Fehling'scher Lösung versetzt; es entsprechen:

				maitose				Maito	18e
1	\mathbf{ccm}	Fehling'sche	Lösung	= 7,20 mg	, 4 c	cm Fehling'sche	Lösung =	29,32	mg
2	n	77	"	= 14,46 ,	5	n n	, <u> </u>	36,82	77
3				=21.83	6		_ ==	44.36	

γ) Bestimmung des Dextrins. 50 g süsse Maische werden in einem grösseren Ausgusscylinder abgewogen, auf 250 ccm verdünnt und gemischt.

Hiervon werden 50 ccm mit ca. 150 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure (von 1,125 specifischem Gewicht) versetzt, 2 Stunden lang in einem Wasserbade bei 100° erwärmt, die Säure mit Natronlauge neutralisiert und das Ganze nach dem Erkalten auf 500 ccm gebracht. Hiervon dienen 25 ccm zur Fällung mit 50 ccm Fehling'scher Lösung nach S. 214.

Anm.: Zur Erzielung genauer Resultate versetzt man die 25 ccm invertierte Lösung behufs Ausfällung von Phosphaten etc. vorher mit 2—3 ccm Bleiessig, filtriert, beseitigt das überschüssige Blei durch Schwefelsäure, filtriert, neutralisiert wieder mit Natronlauge und fällt dann erst mit Fehling'scher Lösung.

Bei Berechnung des Dextringehaltes führt man die gefundene Menge Maltose durch Multiplikation mit $^{20}/_{19} = 1,053$ auf Dextrose zurück, zieht diese von der Gesamtdextrose ab und multipliziert den Rest mit 0,9; sind also z. B. $12^{0}/_{0}$ Maltose und $18^{0}/_{0}$ Dextrose gefunden, so ist der Dextringehalt = $[18 - (12 \times 1,053)] \times 0,9 = 4,83^{0}/_{0}$. also Summe der vergärbaren Stoffe $12 + 4,83 = 16,83^{0}/_{0}$.

Von 100 vergärbaren Stoffen sind daher 71,3 $^{\circ}$ /₀ Maltose; es ist dieses das Verhältnis von Maltose: Dextrin (M:D); im allgemeinen enthalten die Maischen 70—80 $^{\circ}$ /₀ Maltose, 20—30 $^{\circ}$ /₀ Dextrin.

8. Berechnung des Reinheitsquotienten.

Wenn wie vorstehend $20,65^{\circ}$ Saccharometeranzeige = S, $16,83^{\circ}/_{\circ}$ vergärbare Stoffe (Maltose + Dextrin) = D gefunden sind, so berechnet sich der Reinheitsquotient Q nach der Formel:

$$Q = \frac{D \times 100}{S}$$
, also $\frac{16,83 \times 100}{20,65} = 81,50 \, {}^{0}/_{0}$,

oder auf Dextrosewert (in diesem Falle D - 18) zurückgeführt:

$$Q = \frac{18 \times 100}{20,65} = 87,16^{\circ}/_{\circ}.$$

Der Dextrosequotient ist selbstverständlich immer höher, der erste auf Maltose + Dextrin berechnete der wirkliche Reinheitsquotient.

4. Berechnung

des Trebervelumens, der aufgeschlossenen und nicht aufgeschlossenen Stärke. 1)

Wird letztere Zahl durch das specifische Gewicht des Maischfiltrats, z. B. 1,0818 dividiert, so erhält man das Volumen des Flüssigen, also $\frac{1034,2}{1,0813} = 956,4$ ccm; dann ist das Volumen des Unlöslichen (Treber) = 43,6 ccm. Wenn ferner der unlösliche Rückstand nach b, 1 S. 487 = 12,77% Stärke ergeben hat, das Maischfiltrat 132,48 g Maltose und 26,13 g Dextrin, so enthält 1 l Maische:

unaufgeschlossene Stärke =
$$\frac{12,77 \times 52.2}{100}$$
 = 6,66 g

und 1 l Maischfiltrat:

aufgeschlossene Stärke = $132,48 \times 0,95 + 26,13 = 151,98$ g.

Im letzteren Falle muss die Maltose durch Multiplikation mit 0,95 auf den Stärkewert zurückgeführt werden.

Da 1 l Maische 956,4 ccm Flüssiges (Filtrat) enthält, so ergiebt sich die aufgeschlossene Stärke pro 1 l Maische zu $\frac{956,4\times151,98}{1000}=145,33$ g.

Von der Gesamtstärke 145.83+6.66=151.99 g pro 1 l Maische sind daher $\frac{6.66\times100}{151.99}=4.38\,^0/_0$ unaufgeschlossen geblieben.

VII. Untersuchung der vergorenen Maische.

Für die Untersuchung der vergorenen Maische ist noch mehr als für die der süssen Maische zu beachten, dass beim Filtrieren jede Konzentrationsveränderung durch Verdunstung vermieden wird (vergl. hierüber und über sonstige zu beachtende Massregeln S. 487).

1. Prüfung auf Diastase.

Da die Diastase der süssen Maische, welche wirksam aus dem Zuckerbildungsprozess hervorgegangen sein muss, während der Gärung eine Nachwirkung auf das Dextrin auszuüben hat, so ist die Bestimmung derselben sehr wichtig, besonders aber dann, wenn eine mangelhafte Vergärung stattgefunden hat.

¹⁾ Vergl. E. Wein, Agrik.-chem. Analyse 1889, S. 129.

M. Märcker verfährt (l. c.) wie folgt:

100 ccm klares Maischfiltrat werden mit 10 ccm dünnem Stärkekleister — erhalten durch Verkleistern von 1 g Stärke mit 100 ccm Wasser — versetzt und $^{1}/_{2}$ Stunde auf 60° erwärmt. Ist noch hinreichend wirksame Diastase vorhanden, so darf die nach dieser Zeit mit Jodlösung (siehe oben S. 486) angestellte Prüfung keine Blaufärbung mehr geben.

Lintner schlägt folgendes Verfahren vor:

Einige Körner Guajakharz werden mit absolutem Alkohol übergossen; auf 1 bis 2 ccm dieser stets frisch bereiteten Lösung setzt man einige Tropfen käufliches Wasserstoffsuperoxyd, indem man eine etwa entstandene Trübung durch Zusatz von Alkohol aufhebt. Zu dieser Lösung giebt man tropfenweise klares und ungekochtes Maischfiltrat. Enthält letzteres wirksame Diastase, so tritt sofort oder doch innerhalb weniger Minuten eine intensive Blaufärbung ein; 0,1 g Diastase auf 200 ccm Wasser giebt diese Reaktion sofort, andere Fermente, wie Pepsin, Invertin, dagegen nicht.

2. Bestimmung der Maltose.

200 ccm Maischfiltrat werden in einem $^{1}/_{4}$ l-Kolben mit 2—3 ccm Bleiessig und einigen Kubikcentimetern einer verdünnten Phosphorsäurelösung versetzt, auf 250 ccm aufgefüllt, gemischt, filtriert und vom Filtrat 50 ccm in einem $^{1}/_{4}$ l-Kolben abgemessen; man versetzt diese erst zur Ausfällung des überschüssigen Bleies mit 5 0 iger Schwefelsäure im geringen Überschuss, füllt auf 250 ccm auf, filtriert und bestimmt in 25 ccm hiervon = 4 ccm des ursprünglichen Maischfiltrats nach vorheriger Neutralisation der Schwefelsäure die Maltose nach S. 214.

8. Bestimmung des Dextrins.

200 ccm Maischfiltrat werden mit 10 ccm Salzsäure von 1,125 specifischem Gewicht durch 3 stündiges Erwärmen im kochenden Wasserbade invertiert und dann wie bei süsser Maische (S. 488) weiter behandelt.

4. Saccharometrische Prüfung; Bestimmung des Vergärungsgrades.

Die Saccharometer-Anzeige ist für die vergorene Maische noch viel unzuverässiger, als für die süsse, weil in derselben das Verhältnis von nichtzuckerartigen Stoffen zu Zucker ein noch grösseres ist, und weil sich ferner während der Gärung ausser Alkohol noch allerlei Nebenprodukte (wie Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure, Glycerin etc.) bilden, welche die Saccharometer-Anzeige fehlerhaft beeinflussen.

Um den Einfluss des Alkohols aufzuheben, kann man 200 g des Maischfiltrats durch Kochen im Wasserbade von Alkohol befreien, nach dem Erkalten wieder auf das gleiche Gewicht bringen und das entgeistete, auf 17,5° temperierte Maischfiltrat mit dem Balling'schen Saccharometer bezw. mit der Westphal'schen Wage oder dem Pyknometer auf specifisches Gewicht prüfen und die letzterem entsprechenden Extraktprozente in Tabelle No. XII am Schluss ablesen.

Man kann aber auch den fehlerhaften Einfluss des Alkohols durch Rechnung eliminieren, wenn man den scheinbaren Vergärungsgrad (Saccharometergrade des alkoholhaltigen Maischfiltrats) und den Alkoholgehalt der Maische ermittelt.

Wenn nämlich:

S = spec. Gewicht der alkoholfrei gedachten Maische,

S₁ = spec. Gewicht der alkoholhaltigen Maische.

s = spec. Gewicht einer Mischung von Alkohol und Wasser von der Stärke des Alkoholgehaltes der Maische ist,

so erhält man folgende Gleichung:

$$S = S_1 + (1 - s)$$
.

Ist z. B. $S_1 = 1,006$ (oder $1,5^{\circ}$ Sacchar.), s = 0,9866 (oder 10 Vol.-Proz. Alkohol), so ist

S = 1,006 + (1 - 0,9866) = 1,0194 oder 4,85 Saccharometer (nach Balling's Extrakttabelle No. XII am Schluss).

Die folgende Tabelle enthält die nach dieser Formel berechneten Werte der wirklichen Vergärung aus der beobachteten scheinbaren Vergärung bei verschiedenem Alkoholgehalt des Filtrats der vergorenen Maische:

Schein-	Wirklic	he Vergär	ung bei ei	nem Alko	holgehalt	der vergor	enen Mais	che von:
bare Ver-	7	8	9	10	11	12	13	14
gārung	Vol0/0	Vol0/0	Vol0/0	Vol0/0	Vol0/0	Vol0	Vol0/0	Vol. 0
0.4	0.05	0.15	0.45	0.7*	4.05	4 99	1.00	4 00
0,4 0,6 0,8 1,0 1,4 1,6 1,8 2,9 2,4 2,4 2,8 3,2	2,85	3,15	3,45	3,75	4,05	4,33	4,60	4,88
0,0	3,05	3,35	3,65	3,95	4,25	4,53	4,80	5,08
1,0	3,25	3,55	3,85	4,15	4,45	4,73	5,00	5,28
1,0	3,45	3,75	4,05	4,35	4,65	4,93	5,20	5,48
1,2	3,65	3,95	4,25	4,55	4,85	5,13	5,40	5,68
1,4	3,85	4,15	4,45	4,75	5,05	5,33	5,60	5,88
1,0	4,05	4,35	4,65	4,95	5,25	5,53	5,80	6,07
1,0	4,25	4,55	4,85	5,15	5,45	5,73	6,00	6,27
2,0	4,45	4,75	5,05	5,35	5,65	5,93	6,20	6,46
2,2	4,65	4,95	5,25	5,55	5,85	6,12	6,39	6,66
2,4	4,85	5,15	5,45	5,75	6,05	6,32	6,58	6,85
2,6	5,05	5,35	5,65	5,95	6,24	6,51	6,78	7,05
2,8	5,25	5,55	5,85	6,15	6,44	6,71	6,98	7,24
3,0	5,45	5,75	6,05	6,34	6,63	6,90	7,17	7,44
3,2	5,65	5,95	6,24	6,54	6,83	7,10	7,37	7,63
3,4	5,85	6,15	6,44	6,73	7,02	7,30	7,56	7,83
3,6	6,05	6,34	6,63	6,93	7,22	7,49	7,76	8,02
3,8	6,24	6,54	6,83	7,12	7,41	7,68	7,95	8,22
4,0	6,44	6,73	7,02	7,32	7,61	7,88	8,15	8,41
4,2	6,63	6,93	7,22	7,51	7,80	8,07	8,34	8,61
4,4	6,83	7,12	7,41	7,71	8,00	8,27	8,54	8,80
3,4 3,6 3,8 4,0 4,2 4,4 4,6	7,02	7,32	7,61	7,90	8,20	8,46	8,73	9,00
4,8	7,22	7,51	7,80	8,10	8,40	8,66	8,93	9,20
5,0	7,41	7,70	8,00	8,30	8,58	8,85	9,12	9,39

Beispiel: Wenn die Saccharometer-Anzeige der süssen Maische und Hefe $= 21.5^{\circ}$, die der vergorenen Maische $= 2,27^{\circ}$, ferner die Alkoholausbeute $9,5^{\circ}/_{0}$ ergeben hat, so ist die wirkliche Vergärung nach der Tabelle = 5,4 abzulesen, folglich beträgt die der Vergärung anheimgefallene Zuckermenge $21.5 - 5,4 = 16,1^{\circ}/_{0}$.

Die einzelnen Maischen verhalten sich aber nach M. Märcker sehr verschieden. Die Kartoffelmaische enthält verhältnismässig viel nichtzuckerartige unvergärbare Stoffe gegenüber dem Zucker: hier entspricht die Saccharometer-Anzeige der vergorenen Maische ziemlich ihrem Gehalt an gärungsfähigen Kohlen-

hydraten, weil durch die vielen nichtzuckerartigen Stoffe die Saccharometer-Anzeige ungefähr um so viel erhöht wird, als sie durch den Alkoholgehalt erniedrigt wird. Bei Maismaischen ist dieses wieder anders, weil sie einen grösseren Reinheitsquotienten, d. h. mehr Zucker im Verhältnis zum Nichtzucker enthalten, als Kartoffelmaischen.

5. Bestimmung der Säure.

20 ccm vergorenes Maischfiltrat werden mit $^1/_{10}$ -Normalnatronlauge unter Tüpfeln auf Lackmuspapier titriert.

1 ccm ¹/₁₀-Normalnatronlauge = 0,009 g Milchsäure.

Man pflegt auch wohl die für 20 ccm Maischfiltrat verbrauchte Anzahl Kubikcentimeter Normalalkali als Säuregrade auszudrücken.

Die Säure der vergorenen Maische rührt zum Teil von der zugesetzten Hefe her; mitunter wird der Maische auch, um eine reinere Gärung und mehr Ausbeute zu erzielen, "Schwefelsäure" als solche zugesetzt. Über den Nachweis dieser vergl. S. 240, No. 4. Neuerdings wird für den Zweck nach Effront's Vorschlage Fluorwasserstoffsäure (oder Fluornatrium bezw. Fluorammonium, 6,0 g des letzteren pro 1 hl Maische) als am wirksamsten empfohlen. Eine nachteilige Wirkung bei der Verfütterung wurde von dem geringen Fluorgehalte der Schlempe bis jetzt nicht beobachtet.

6. Bestimmung des Alkohols in der vergorenen Maische.

a) Durch Destillation. 200 ccm Maische oder Maischfiltrat¹) werden in einen Kolben von circa 400 ccm Inhalt gefüllt und unter Verbindung mit einem Kühlgefäss (vergl. Fig. 168, S. 493) in ein 100 ccm-Kölbehen abdestilliert, bis ungefähr 100 ccm Destillat übergegangen sind.

Nachdem das Destillat auf die Normaltemperatur $15,5^{\,0}$ gebracht ist, ermittelt man das specifische Gewicht desselben entweder mittelst des Pyknometers, der Westphal'schen Wage oder eines genauen Alkohol-Aräometers. Die Spindeln des letzteren müssen so klein sein, dass sie in 100 ccm noch bequem schwimmen: die Länge der Skala für $1^{\,0}/_{0}$ soll mindestens 10 mm betragen, auf jeder Spindel sich nur etwa $3^{\,0}/_{0}$ befinden und jedes Prozent in $^{\,1}/_{\,0}$ geteilt sein.

Über die dem specifischen Gewicht entsprechenden Alkohol-Prozente vergl. Tabellen No. XVI und XVII am Schluss. Die gefundenen Alkohol-Prozente müssen bei Anwendung von 200 ccm durch 2 dividiert werden.

Verdünnt man die 100 ccm Destillat auf 200 ccm und spindelt die letzteren, oder ermittelt man hiervon das specifische Gewicht, so entsprechen die gefundenen Alkohol-Prozente direkt der ursprünglichen Maische.

b) Indirekte Alkoholbestimmung aus der Differenz im specifischen Gewicht der alkoholhaltigen und alkoholfreien Maischflüssigkeit.

Wenn man die alkoholhaltige Maische durch Kochen von Alkohol befreit und letzteren durch ein gleiches Gewicht Wasser ersetzt, so wird das specifische Gewicht der Maische in demselben Verhältnis erhöht, als dasjenige eines Gemisches von Alkohol und Wasser (mit gleichem Alkoholgehalt).

¹) Man verwendet meistens das Maischfiltrat und bringt für den Trebergehalt eine entsprechende Korrektion an: letztere fällt aber unsicher aus, weshalb sich empfiehlt, natürliche Maische zu nehmen. Das Überschäumen kann man nach M. Märcker durch Zusatz von einem Stückehen Paraffin vermeiden.

Man kann daher aus dem specifischen Gewicht vor und nach dem Kochen der Maische auf deren Alkoholgehalt schliessen

so verhält sich

$$S_1: S = 1: x$$
oder $x = \frac{S \times 1}{S_1}$
oder $x = 1 - (S_1 - S)$.

Man ermittelt daher das specifische Gewicht des durch wiederholtes Schütteln in einer geräumigen Flasche von Kohlensäure befreiten und auf 15,5° temperierten Maischfiltrats (etwa 200 g), kocht dieses auf die Hälfte ein, lässt erkalten, füllt mit Wasser bei 15,5° wieder bis zu 200 g auf und ermittelt das specifische Gewicht dieser entgeisteten Flüssigkeit.

Fig. 168. Destillationsapparat für Alkohol-

$$x = \frac{1,008 \times 1}{1.024} = 0,9844$$
 oder $x = 1 - (1,024 - 1,008) = 0,984$.

Eine alkoholische wässerige Flüssigkeit von 0,9844 enthält aber nach Tabelle No. XVI am Schluss = 9,79 Gewichtsprozente oder 12,13 Volum-Prozente Alkohol.

Soviel Alkohol enthält also das Maischfiltrat; um den der ursprünglichen treberhaltigen Maische zu finden, muss das Treber-Volumen berücksichtigt werden Sind (wie oben S. 489) pro 1 l Maische 43,6 ccm Treber und 956,4 ccm Maischfiltrat gefunden, so ist der Alkoholgehalt der ursprünglichen Maische $\frac{956.4 \times 9.79}{1000} = 9.36$ Gewichtsprozent. Die sonstigen Alkoholbestimmungsmethoden kommen bei Maische nicht in Betracht.

VIII. Untersuchung der Schlempe.

Über die Untersuchung der Schlempe vergl. unter "Futtermittel" S. 239. M. Märcker hat in seinem Handbuch der Spiritusfabrikation ein Verfahren angegeben, wie man je nach der Ausbeute an Alkohol die Zusammensetzung der Schlempe aus der verwendeten Menge Rohstoff berechnen kann. Hierbei geht er von der Annahme aus, dass mit Ausnahme des Stärkemehles alle anderen Bestandteile des Rohstoffes in die Schlempe übergehen, und dass für die sonstigen aus der Stärke entstehenden Gärungsnebenprodukte je nach Massgabe der pro 1 kg Stärke erhaltenen Alkoholausbeute eine Korrektion anzubringen ist etc.

Die Zusammensetzung der Kartoffel kann bis auf den Gehalt an Stärkemehl. der jedesmal zu ermitteln ist, als ziemlich konstant angesehen werden. M. Märcker legt für diese und die Gerste folgende Durchschnittszusammensetzung zu Grunde:

	Wasser	Nh-Substant	Fett	Stärkemehl	Unvergärbare Extraktstoffe	Holzfaser	Asche
	%	%	%	%	%	%	%
Kartoffeln .	— ¹)	2,2	0,2	x	0,7	0,7	1,1
Gerste	14,3	10,0	2,3	60,0	3,4	8,5	1,5.

Die Vergärung der Stärke fällt verschieden aus; man kann annehmen, dass in Maischen, welche mit ca. 20% Saccharometer angestellt wurden, von 100 Teilen der in den Maischrohstoffen enthaltenen Stärke unvergeren bleiben:

bei guter Vergärung bis auf 1,0—1,5° Saccharometer =
$$15^{\circ}/_{0}$$
 ... mittlerer ... 1,5—2,0° ... = $25^{\circ}/_{0}$... schlechter ... 2,0—4,0° ... = $30^{\circ}/_{0}$.

Da aber ferner ein Teil der Stärke während der Gärung in Nebenprodukte (Milchsäure, Essigsäure etc.) umgewandelt wird, so empfiehlt sich, die unvergoren gebliebenen Kohlenhydrate nach Massgabe der pro 1 kg Stärkemehl erhaltenen Alkoholausbeute zu berechnen, gleichzeitig aber eine Korrektion für den Nührwert der Nebenprodukte aufzunehmen.

Es gehen von 100 Teilen eingemaischtem Stärkemehl in die Schlempe über:

Ferner kann man annehmen, dass von 1000 l Maischraum gewonnen werden: bei einem vollkommenen Destillationsapparat 1100 l, bei einem weniger vollkommenen 1300 l Schlempe.

Auf Grund dieser Voraussetzung giebt Märcker folgendes Beispiel zur Berechnung der Zusammensetzung der Schlempe:

Auf einen Maischraum von 4000 l seien 3000 kg Kartoffeln gemaischt; dieselben sollen einen Stärkemehlgehalt von 20% ergeben haben. Auf 100 kg Kartoffeln seien 4 kg Gerste zum Malz und zur Hefe verwendet; vom kg Stärkemehl habe man 55 l% gezogen, es sind demnach 15% des eingemaischten Stärkemehles unvergoren in die Schlempe übergegangen. Der Destillierapparat sei zwar nicht von der allerbesten, aber immerhin doch guter Konstruktion, wonach man annehmen würde, dass 1000 l Maischraum 1200 l Schlempe geben.

¹) Der Wassergehalt der Kartoffeln wird je nach dem Stärkemehlgehalt verschieden angenommen, ist also bei $20,0^{\circ}$ Stärke = $75,1^{\circ}$ /₀.

Nach den oben mitgeteilten Zahlen für die Zusammensetzung von Kartoffeln und Gerste erhalten wir folgende Übersicht:

ų.	Stickstoff- Substanz	Fett	Stärke- mehl	N-freie Extraktst.	Holz- faser	Mineral- stoffe
3000 kg Kartoffeln enthalten .	. 66,0	6,0	600,0	21,0	21,0	33,0 kg
120 kg Gerste enthalten	. 12,0	2,8	76,1		10,2	1,8 ,
Summa eingemaiscl	ıt 78,0	8,8	676,1	21,0	31,2	34,8 kg.

Da alle Bestandteile mit Ausnahme des Stärkemehles in ihrer Menge unverändert in die Schlempe übergehen und nach obigen Annahmen bei einer Ausbeute von $55 \cdot 1^{-1} \cdot 0^{-1} \cdot 0^{-1}$

Stickstoff-Substanz	Fett	Stärkemehl	N-fr. Extraktstoffe 21,0	Holzfaser	Mineralstoffe
78,0	8,8	101,4		31,2	34,8 kg.
	•	1	22.4		

Die einfachste Berechnung ist nun die, dass, wenn die Schlempe gleichmässig auf die Kopfzahl eines Kuhstalles etc. verteilt wird, man mit der Kopfzahl in obige absolute Nährstoffmengen dividiert. Wenn z. B. 80 Stück Grossvieh an obiger Schlempemenge partizipiert hätten, so würden für das Haupt folgende Nährstoffmengen in Form von Schlempe verabreicht worden sein:

	•			0		 a.	 т_	ماء.	•	l.	.+		2 440 120
Mineralstoffe											٠	•	0,435 "
Holzfaser .													0,390 "
Fett													0,410 "
Stickstofffreie	Ex	tre	ıkt	sto	ffe								1,530 "
Stickstoff-Subs	tan	Z											0,975 kg

Summa der Trockensubstanz 3,440 kg.

Wenn man es für bequemer hält, die Nährstoffmengen pro 100 l zu berechnen, so würde man, auf 4800 l Schlempe bezogen, folgende Zahlen erhalten.

100 l Schlempe enthalten:

Stickstoff-Sub	вt	anz									1,68 kg
Stickstofffreie	•]	Ext	ral	ctst	off	e					2,65
Fett											0,18
Holzfaser .											0,65 "
Mineralstoffe											0,77 ,

Summa der Trockensubstanz 5,78 kg.

IX. Anhaltspunkte zur Beurteilung des Brennereibetriebes.

Aus der zur Einmaischung gelangenden Menge Stärkemehl wird in der Praxis selbstverständlich nicht die theoretisch mögliche Menge Alkohol gewonnen, weil der Betrieb mit verschiedenen, zum Teil unvermeidlichen Verlusten verbunden ist. Die stetige Untersuchung der Rohstoffe, Zwischen- und Endprodukte soll Aufschluss geben, wie hoch die Ausbeute ist, bezw. ob sich die Verluste innerhalb der zulässigen Grenzen bewegen. Um zu beurteilen, ob der Betrieb ein regelmässiger war, giebt M. Märcker (l. c.) folgende Anhaltspunkte:

1. Die beim Dämpfen nicht aufgeschlossene und daher der Einwirkung der Diastase sich entziehende Menge Stärke beträgt:

bei gutem	mittlerem	schlechtem Betriebe
1,5 0/6,	3,0°/ ₀ ,	4,5 °/ ₀ .

2. Von der eingemaischten und in gärungsfähige Substanz umgewandelten Stärke bleiben unvergoren:

 $3,9^{0/0},$ $6,8^{0/0},$ $11,5^{0/0}.$

3. In Nebenprodukte werden übergeführt und durch Verdunsten von Alkohol gehen verloren:

bei gutem	mittlerem	schlechtem Betriebe
9,5 0/0,	13,5 %,	· 16,8 ⁰ / ₀ .
4. Also Summen der V	erluste:	
14,9 %,	23,3 %,	32,8 ⁰ / ₀ ,
also werden in Alkohol überg	eführt	
85,1 °/ ₀ ,	76,7 %,	67,2 ⁰ / ₀ .
Man erhält pro 1 kg 8	Stärkemehl :	
60,5	55,0	48,0 l-0/0 Alkohol.

Spiritus, Branntwein und Liqueure.

Hierher gehören alle ålkoholische Flüssigkeiten oder Getränke, die durch Destillation von vergorenen Maischen oder Flüssigkeiten und durch Vermischen des Destillats mit Wasser teilweise unter Zusatz von Zucker (eigentliche Liqueure) oder von Pflanzenauszügen (bittere Liqueure) hergestellt sind.

Die verschiedenen Sprit-, Branntwein- (Cognac, Rum, Arrak) und Liqueur-Sorten werden in mehr oder weniger gleicher Weise untersucht. Nur bezüglich des Extraktes bedürfen die süssen und bitteren Liqueure einer besonderen Prüfung.

1. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Das specifische Gewicht wird wie üblich mit dem Pyknometer (S. 342) oder der Westphal'schen Wage (S. 342) bei 15° bestimmt.

Bei den Spritsorten und bei Branntweinen, die nur wesentlich aus Alkohol und Wasser bestehen, erfährt man aus dem specifischen Gewicht gleichzeitig annähernd den Alkoholgehalt.

2. Bestimmung des Alkohols.

Bei reinen alkoholhaltigen Flüssigkeiten, welche nur aus Mischungen von Wasser und Alkohol bestehen, wird der Gehalt an Alkohol in Volumprozenten am einfachsten

a) mit dem von der Normal-Eichungskommission kontrolllierten Normalalkoholometer bestimmt.

Die Alkoholometer sind Aräometer (Densimeter), welche statt des specifischen Gewichtes des zu untersuchenden Weingeistes den dazu gehörigen Alkoholgehalt in Volumprozenten direkt anzeigen.

Es giebt solche für Flüssigkeiten von 0—60, 50—100% Alkohol etc. Für die Ausführung der Bestimmung ist zu beachten, dass die Flüssigkeit und Instrumente die Temperatur des Untersuchungsraumes haben und Gefässe, wie Spindel. äusserst rein und trocken sind.

Die Mischung, deren scheinbare Stärke mit dem Alkoholometer ermittelt werden soll, wird in ein Standgefäss gefüllt, dessen Durchmesser mindestens 2 mal so gross ist, als der grösste Durchmesser des zur Anwendung kommenden Instrumentes, und dessen Wände möglichst durchsichtig und schlierenfrei sind.

Das Standglas wird mit dem zu prüfenden Spiritus so weit angefüllt, dass nach dem Eintauchen des Alkoholometers der Flüssigkeitsspiegel noch mehrere Centimeter unterhalb des Glasrandes steht. Nach Durchrührung der Füllung wird das Standglas auf einer Tischplatte fest aufgestellt, hierauf das Instrument langsam eingesenkt, und zwar so, dass eine Benetzung der Spindel oberhalb der Stelle, bei welcher die definitive Einstellung eintritt, womöglich nicht stattfindet, oder dass weuigstens jedes irgend erhebliche Auf-

Niederschwanken der Spindel um die Gleichgewichtslage vermieden wird. Nachdem sodann das Instrument 1/2-1 Minute, und zwar bei schwächerem Spiritus länger als bei stärkerem, sich selbst überlassen worden ist, wird die Alkoholometerskala in der mittelet nachstehender Figuren veranschaulichten Weise abgelesen:

Es wird diejenige Linie aufgesucht, in welcher der Flüssigkeitsspiegel die Einteilungsfläche der Spindel schneidet. Mit hinreichender Genauigkeit erreicht man dies, wenu man das Auge bei aufrechter Stellung des Kopfes dicht unterhalb des Flüssigkeitsspiegels so hält, dass man die bei tieferer Augenstellung (siehe Fig. 169) länglich-rund erscheinende Grundfläche der um die Spindel sich bildenden Flüssigkeitserhöhung zu einer nahezu geraden Linie sich zusammendräugen sieht. Fig. 170 zeigt die Flüssigkeitserhöhung als gerade Linie. Fig. 169 dieselbe von unten gesehen als länglich runde Fläche, Fig. 171 von oben geschen als wirkliche Erhöhung

> Fig. 169. Fig. 170. Fig. 171.

Die Stellung des Kopfes ist gerade so zu wählen, dass diese Ablesungslinie in der mittelst Fig. 170 erläuterten Weise noch dicht unter dem dem Auge zugekehrten Raude des Flüssigkeitsspiegels sichtbar bleibt und sich scharf von der Alkoholometerskala abhebt.

Der Prozentwert des der Ablesungslinie zunächst liegenden Skalenstriches kann bei gewöhnlichen Ermittelungen als die Augabe des Alkoholometers gelten. Bei genaueren Ermittelungen hat man den Zwischenraum zwischen der Ablesungslinie und dem zunächst darunter liegenden Skalenstrich mit dem Skalenintervall unterhalb dieses Striches zu vergleichen und den hiernach in Prozentteilen abgeschätzten Betrag jenes Zwischenraumes zu dem Prozentwerte des zunächst unter der Abiesungslinie liegenden Skalenstriches binzuzufügen.

Unmittelbar auf die Alkoholometer-Ablesung folgt die Ablesung des Thermo-Man erfährt auf diese Weise die zu der betreffenden Temperatur der Flüssigkeit gehörige "scheinbare Stärke" an Alkohol. Diese ist nur bei einer bestimmten Temperatur gleich der wahren Stärke, nämlich bei $12^4/9^0$ R. (=15,5° C. =60° F.); denn die geeichten Alkoholometer geben nur bei dieser Normaltemperatur ($12^4/9^0$ R.) die "wahre Alkoholstärke in Volumprozenten" (Vol.-Proz. nach Tralles) an; die bei anderen Temperaturen gefundenen scheinbaren Spiritusstärken sind, da die Dichtigkeit einer Mischung aus Alkohol und Wasser bei steigender Temperatur abnimmt, und zwar in stärkerem Masse, als das Volumen des gläsernen Alkoholometers bei steigender Temperatur zunimmt, bei Temperaturen über + $12^4/9^0$ R. grösser, bei Temperaturen unter + $12^4/9^0$ R. kleiner als die wahre Spiritusstärke.

Man hat daher, wie gesagt, ausser dem Stand der Spindel in der alkoholischen Flüssigkeit auch noch die Temperatur derselben an dem am unteren Ende befindlichen Thermometer abzulesen, indem man das Auge in gleicher Höhe mit dem Ende der Quecksilbersäule hält.

Den geaichten Normalalkoholometern sind gleichzeitig Reduktionstabellen beigefügt, aus welchen die den einzelnen Temperaturen und Graden entsprechende wahre Spiritusstärke direkt abgelesen werden kann. Es sei daher auf diese Tabellen verwiesen.

Sind die alkoholischen Flüssigkeitsmengen zu gering, um eine Messung mit dem Alkoholometer vornehmen zu können, so muss man das specifische Gewicht mit dem Pyknometer (S. 342) oder der Westphal'schen Wage (S. 342) ermitteln und die dem specifischen Gewicht entsprechenden Alkoholprozente nach der Tabelle No. XVI oder XVII am Schluss ablesen.

b) Bestimmung des Alkohols durch Destillation.

Wenn die alkoholhaltigen Flüssigkeiten ausser Alkohol und Wasser noch andere Stoffe enthalten, so ist eine Bestimmung des Alkohols mit den Alkoholometern nicht möglich. Es wird dann der Alkoholgehalt am zuverlässigsten wie bei Maische (S. 492) durch Destillation bestimmt.

Man ermittelt zunächst das specifische Gewicht der alkoholischen Flüssigkeit mit dem Pyknometer oder der Westphal'schen Wage. Dann destilliert man von einem bestimmten, bei der Normaltemperatur 15,5° abgemessenen Volumen derselben etwa ²/₃ ab, lässt das Destillat erkalten, bringt es mit destilliertem Wasser von der Normaltemperatur auf das Volumen der in Arbeit genommenen Flüssigkeit, oder man verdünnt letztere mit etwas Wasser und destilliert genau das ursprüngliche Volumen¹) (gemessen bei der Normaltemperatur) ab und bestimmt das specifische Gewicht des Destillats.

Flüssigkeiten mit einem Gehalt an aromatischen Stoffen (ätherischen Ölen oder Essenzen) werden vorher mit Kochsalz gesättigt, indem man nach der amtlichen Verordnung des Bundesrates vom 8. Dezember 1891²) in einer ca. 300 ccm fassenden Bürette mit Glasstöpsel zunächst 30 ccm Kochsalz aufschichtet, 100 ccm der alkoholischen Flüssigkeit hinzugiebt, mit Wasser bis zum Teilstrich 270 ccm nachfüllt, durchschüttelt und so lange Kochsalz zusetzt, bis etwas Kochsalz ungelöst bleibt. Man klemmt die Bürette in einen Halter und überlässt eine halbe Stunde der Ruhe. Die aromatischen Bestandteile scheiden sich oben als ölige Schicht ab und enthalten keinen Alkohol. Man nimmt dann von der unter der öligen Schicht befindlichen salzhaltigen Flüssigkeit genau die Hälfte (= 50 ccm ursprünglicher Flüssigkeit entsprechend) und destilliert wie üblich.

¹⁾ Man destilliert 100 ccm bis auf 2—3 ccm ab, lässt auf 15,5° erkalten und ergünzt den Rest bis zur Marke mit destilliertem Wasser von 15,5°.

²) Vergl. Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, Bd. 31, A. V. S. 10 (Anhang).

Die Ermittelung an Alkohol geschieht wie folgt:

Wenn z. B. 100 ccm Branntwein mit 50 ccm Wasser verdünnt, hiervon 100 ccm abdestilliert werden und das specifische Gewicht dieses Destillats = 0,9439 ist, so entspricht letzteres einem Alkoholgehalt von 44,86 Volumprozenten; dieses ist das Verhältnis des Volumens des in der Mischung enthaltenen Alkohols zum Volumen der Mischung. Um hieraus Gewichtsprozente, d. h. das Verhältnis des absoluten Gewichtes des in der Mischung enthaltenen Alkohols zu dem absoluten Gewicht der Mischung zu erhalten, multipliziert man die Volumprozente mit dem specifischen Gewicht des absoluten Alkohols = 0,7938 und dividiert durch das specifische Gewicht der erhaltenen alkoholischen Flüssigkeit, also in diesem Falle: $\frac{44,86 \times 0,7938}{0,9439}$ = 37,72 Gewichtsprozente, d. h. 37,72 g Alkohol in 100 g einer alkoholischen Flüssigkeit von 0,9439 specifischem Gewicht. Die Alkoholtabellen sind durchweg so eingerichtet, dass neben den Volumprozenten gleich die entsprechenden Gewichtsprozente eingetragen sind.

Um für die ursprüngliche Flüssigkeit die Gewichtsprozente an Alkohol (— A) zu ermitteln — und dieses sollte allgemein für alkoholische Flüssigkeiten geschehen —, muss man von einer bestimmten Gewichtsmenge derselben — g eine bestimmte Gewichtsmenge — D abdestillieren und das specifische Gewicht des Destillats bestimmen. Aus letzterem erfährt man nach den Tabellen den Alkoholgehalt des Destillats in Gewichtsprozenten — d, und der Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten der ursprünglichen Flüssigkeit A ist dann:

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{D} \times \mathbf{d}}{\mathbf{g}}.$$

Angenommen, es sind 100 ccm eines Liqueurs = 104,39 g (oder specifisches Gewicht = 1,0439) abgewogen, diese mit 50 ccm Wasser verdünnt und davon 100 ccm von 0,9519 specifischem Gewicht abdestilliert, d. h. 100 ccm dieser alkoholischen Flüssigkeit wiegen 95,19 g. Dem specifischen Gewicht 0,9519 entsprechen 33,53 Gewichtsprozente Alkohol, d. h. so viel Alkohol ist in 100 g eines alkoholischen Wassers von 0,9519 specifischem Gewicht enthalten; da wir aber nicht 100 g, sondern nur 95,19 g Destillat haben, so sind in demselben nur $\frac{95,19 \times 33,53}{100} = 31,92$ g, also in 100 g der ursprünglichen Flüssigkeit $\frac{31,92 \times 100}{104,39}$ oder allgemein $\frac{95,19 \times 33,53}{104,39} = 30,37$ Gewichtsprozente Alkohol. Da bei den reinen Branntweinen das specifische Gewicht oder das Gewicht von 100 ccm vor und nach der Destillation annähernd gleich ist, so können hier in den meisten Fällen die in den Tabellen enthaltenen, dem specifischen Gewicht des Destillats entsprechenden Gewichtsprozente Alkohol als für 100 g der ursprünglichen Flüssigkeit gelten; ist z. B. das specifische Gewicht des ursprünglichen Branntweins = 0,9545, das des Destillats = 0,9519, so wird:

$$A = \frac{95,19 \times 33,53}{95.49} = 33,42$$
 Gewichtsprozente

oder 33,42 g Alkohol in 100 g des Branntweins; die Zahl 33,42 weicht von der in den Tabellen enthaltenen 33,53 nur unwesentlich ab.

Nach S. 493 kann man auch die Gewichtsprozente Alkohol in einer alkoholischen Flüssigkeit finden, wenn man das specifische Gewicht derselben mit Alkohol durch das specifische Gewicht der entgeisteten und mit Wasser auf das ursprünglich angewendete Gewicht wieder aufgefüllten Flüssigkeit dividiert:

Ist S_1 = specifisches Gewicht der ursprünglichen Flüssigkeit, z. B. 1,0439,

S₂ = specifisches Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit nach Herstellung des ursprünglich angewendeten Gewichtes, z. B. 1,0967,

so ist das specifische Gewicht des Weingeistes in der Flüssigkeit:

$$x = \frac{S_1}{S_9} = \frac{1,0439}{1,0967} = 0,9519;$$

sucht man den zu diesem specifischen Gewicht des Weingeistes x gehörigen Alkoholgehalt — a, hier 33,53 Gewichtsprozent, so ist der Alkoholgehalt A in Gewichtsprozent der ursprünglichen Flüssigkeit:

$$A = \frac{a}{S_3}$$
 oder hier $\frac{33,53}{1,0967} = 30,58$ Gewichtsprozent,

d. h. man erhält auch die Gewichtsprozente Alkohol in einer alkoholischen Flüssigkeit, wenn man den zum specifischen Gewicht des Weingeistes gehörigen Alkoholgehalt durch das specifische Gewicht der von Alkohol befreiten oder entgeisteten Flüssigkeit dividiert.

Bei allen Spirituosen, welche wesentlich nur aus Alkohol und Wasser bestehen, wird man den Alkoholgehalt am zweckmässigsten nach der einfachen Destillationsmethode und durch Ermittelung des specifischen Gewichts des Destillats bei der Normaltemperatur von 15,5° bestimmen; bei extraktreichen Spirituosen dagegen ermittelt man gleichzeitig das specifische Gewicht des entgeisteten Destillationsrückstandes, nachdem man denselben bei der Normaltemperatur von 15,5° mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht (nicht Volumen) gebracht hat. Sind also 100 ccm eines Liqueurs von 1,0439 specifischem Gewicht abdestilliert, so muss man den Destillationsrückstand mit Wasser wieder zu dem Gewicht 104,39 g (nicht aber einfach zu 100 ccm) auffüllen.

Ermittelt man in letzterem Falle auch noch das specifische Gewicht des Destillats (hier 100 ccm bei Anwendung von 100 ccm Liqueur), so hat man eine Kontrolle der Alkoholbestimmung zu der indirekten Bestimmung (Division des ursprünglichen Gewichtes durch das der entgeisteten, auf gleiches Gewicht gebrachten Flüssigkeit). Gleichzeitig dient das letztere zur Kontrolle der direkten Extraktbestimmung und der nach den Extrakttabellen No. XII, XIV oder XVIII abgelesenen Werten.

Bei der Destillation der alkoholischen Flüssigkeiten ist zu beachten, ob sich flüchtige Säuren entwickeln; in diesem Falle setzt man, wenn das specifische Gewicht des Destillats bestimmt werden soll, vor dem Destillieren etwas Alkali zu; tritt hierbei Ammoniak auf, so muss man das Destillat unter Zusatz von Weinsäure nochmals destillieren. Bei etwaigem Schäumen von Flüssigkeiten setzt man zweckmässig etwas Tannin, bei etwaigem Stossen haselnussgrosse Stücke von Marmor, Bimstein oder eine Platinspirale zu.

Von den unter derartigen Zusätzen erhaltenen Destillationsrückständen kann dann selbstverständlich das specifische Gewicht nicht ermittelt, sondern muss eine zweite Probe von bestimmtem Gewicht genommen werden, welche in Schalen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit und nach dem Erkalten mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht aufgefüllt wird.

c) Die sonstigen Bestimmungsmethoden des Alkohols in den Spirituosen, so die vaporimetrische von Geissler, die dilatometrische von Silbermann, das Ebullioskop, das Liquometer von Musculus und den Tropfenzähler von Duclaux kann ich hier übergehen, weil sie sehr erhebliche Abweichungen von der Destillationsmethode oder doch nicht dieselben sicheren Resultate als letztere ergeben.

3. Bestimmung des Fuselöles.

Zur Bestimmung des Fuselöles in den Spirituosen empfiehlt sich in erster Linie die Methode:

a) von Röse, — modifiziert durch Stutzer und Reitmair, sowie durch Eugen Sell, mit welcher sich die steueramtliche Vorschrift¹) deckt.

¹⁾ Vergl. Zeitschr. f. anal. Chemie 1891, Bd. 31, Anhang S. 2.

Chloroform besitzt die Eigenschaft, die höheren Glieder der Alkohole der Methanreihe leicht aus einer wässerigen Lösung aufzunehmen, während Äthylalkohol bei einer gewissen Verdünnung nur in geringer Menge gelöst wird.

Schüttelt man einmal einen verdünnten Spiritus und das andere Mal verdünnten Spiritus von demselben specifischen Gewicht, dem etwas Amylalkohol zugesetzt ist, mit gleichen Mengen Chloroform bei derselben Temperatur, so zeigt sich im 2. Falle eine erheblich grössere Volumvermehrung des Chloroforms, als mit reinem verdünnten Alkohol.

Röse benutzte diese Eigenschaft des Chloroforms dem Äthylalkohol und Amylalkohol gegenüber, das Sättigungsvermögen des Chloroforms für 50% igen Spiritus festzustellen und durch steigende Zugabe von kleinen Mengen Amylalkohol die Volumzunahme des Chloroforms zu ermitteln.

Stutzer und Reitmair modifizierten die Methode dahin, dass sie anstatt des 50%/oigen Alkohols einen 30%/oigen für die Untersuchung empfahlen, und Herzfeld gab dem Schüttelapparat eine andere Form, die ein genaues Ablesen der Chloroformschicht gestattet.

Zahlreiche Untersuchungen von genannten Autoren und vom Kaiserlichen Gesundheitsamt wurden mit reinem 30°/0 igen Alkohol und Mischungen von Äthylalkohol und Amylalkohol in den verschiedenartigsten Verhältnissen durchgeführt, aus denen Tabellen zusammengestellt sind, die ein direktes Ablesen des Amylalkohols bezw. des Fuselöles aus der Volum-Zunahme der Chloroformschicht gestatten.

Zum Ausschütteln wird nach den Mitteilungen von Eugen Sell¹) im Kaiserlichen Gesundheitsamt der nebenstehende Apparat benutzt:

Der unten bauchig aufgeblasene Teil fasst bis zum unteren Teilstrich, der die Zahl 20 trägt, 20 ccm und dient zur Aufnahme des Chloroforms.

Die Röhre ist von 20 ccm bis 26 ccm durch kleine Teilstriche in je 0,05 ccm geteilt. Der birnförmige obere Teil hat einen Inhalt von etwa 150 ccm und kann am Halse mit einem Korkpfropfen verschlossen werden.

Zur Untersuchung eines Branntweins, Cognacs etc. werden 100 ccm desselben unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge der Destillation unterworfen, bis 80 ccm übergegangen sind.

Es ist unter allen Umständen nötig, auch farblose Branntweine mit Natronlauge zu destillieren, um jedwede Beimengung von harzigen Bestandteilen und Farbstoffen, die aus den Fässern stammen können, zu entfernen: ferner aber auch, um vorhandene Ester zu zersetzen.

Ätherische Öle, welche im höchsten Falle 0,04—0,045 % betragen können, da diese Mengen dem Branntwein bereits ein milchiges Aussehen geben, haben keinen nenneuswerten Einfluss auf die Untersuchung, besonders dann nicht, wenn der zu untersuchende Branntwein mit Natronlauge destilliert wurde.

Fig. 172. Röse-Herzfeld's Apparat.

Jenes mit Natronlauge erhaltene Destillat füllt man auf 100 ccm auf, mischt gut durch und bestimmt den Alkoholgehalt durch das spec. Gewicht.

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl, Gesundheitsamt Bd. 4, S. 109.

Der Alkoholgehalt wird bei fast allen Trinkbranntweinen über 30% be-Es muss also in fast allen Fällen Wasser zugesetzt werden, um den richtigen Verdünnungsgrad zu erhalten, und zwar um so mehr, je gehaltreicher der zu untersuchende Branntwein ist.

Von diesem Destillat daher, dessen Alkoholgehalt festgestellt ist, werden 50 ccm, entsprechend 50 ccm Branntwein, abpipettiert, mit so viel Wasser verdünnt, dass derselbe genau 30 Volumprozente enthält, oder richtiger gesagt, das specifische Gewicht 0,96564 zeigt.

Den Zusatz von Wasser zur Verdünnung auf 30 Volumprozente kann man. wenn keine Verdünnungstabelle vorhanden ist, leicht berechnen.

Ist v der Alkoholgehalt des Destillates in Volumprozenten, und hat man x Wasser zuzusetzen, um den Alkoholgehalt auf 30 Volumprozente zu bringen, so ist nach dem Zusatz von x Wasser das Volumen gleich 100 + x und zwar mit dem ursprünglichen v ccm-Gehalt Alkohol.

Es verhält sich also:

$$(100 + x) : v = 100 : 30.$$

Also ist der Wasserzusatz zu 100 ccm Destillat:

$$x = \frac{100v - 3000}{30} = \frac{10v - 300}{3}.$$

Oder auch nach der Formel:

$$x = \frac{100(p-p_1)a}{p_1}$$

 $x=\frac{100\,(p-p_1)\,a}{p_1},$ worin p = anfänglicher Gehalt der Flüssigkeit an Alkohol, p_1 = gewünschter Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten, a - specifisches Gewicht des ursprünglichen Weingeistes, x wie oben - die zu 100 ccm des Weingeistes zuzufügende Anzahl Kubikcentimeter Wasser bedeuten. Man hat daher nach dieser Formel der Alkoholtabelle No. XVI am Schluss zu entnehmen, wie viel Gewichtsprozenten die gegebenen und gesuchten Volumprozente entsprechen.

Die Kontraktion, die bei dem Mischen des Alkohols mit Wasser entsteht, ist hierbei nicht berücksichtigt.

Notwendig aber ist, dass man stets bei derselben Temperatur der weingeistigen Flüssigkeit von 150 arbeitet.

Folgende Tabelle giebt direkt den Wasserzusatz zu 100 ccm Destillat an. um dasselbe auf 30 Volumprozente zu bringen.

Wie vorhin gesagt, wird nur die Hälfte des auf 100 ccm aufgefüllten Destillates zur Untersuchung genommen. Man pipettiert also 50 ccm desselben in einen 100 ccm-Kolben und giebt die Hälfte des berechneten Wassers oder die Hälfte des aus der Verdünnungstabelle gefundenen Wassers hinzu und füllt nun den Kolben bis zur Marke mit einem reinen 30 % igen Weingeist, der durch Mischen von reinem absoluten Alkohol mit Wasser hergestellt ist, auf.

Durch nochmalige Bestimmung des specifischen Gewichtes überzeugt man sich, ob der verdünnte Spiritus nun genau 30 Volumprozente Alkohol enthält, sonst hat man denselben durch Zugabe von einigen Tropfen absolutem Alkohol oder Wasser genau auf 30 Volumprozente einzustellen.

Ein geringer Unterschied von 0,1 Volumprozent Alkohol mehr oder weniger veranlasst schon Differenzen: die äussersten Schwankungen müssen nach Stutzer zwischen 29.95-30,05 Volumprozenten liegen.

Zu 100 ccm Alkohol vom Vol%	sind zuzusetzen						
Gehalt	Wasser	Gehalt	Wasser	Gehalt	Wasser	Gehalt	Wasser
30	0,0	44	47,1	58	94,9	72	143,2
31	3,3	45	50,5	59	98,3	73	146,7
32	6,6	46	53,9	60	101,8	74	150,2
33	10,0	47	57,3	61	105,2	75	153,6
34	13,4	48	60,7	62	108,6	76	157,1
35	16,7	49	64.1	63	112,1	77	160,6
36	20,1	50	67,5	64	115,5	78	164,1
37	23,4	51	70,9	65	119,9	79	167,6
38	26,8	52	74,3	66	122,4	80	171.1
39	30,2	53	77,7	67	125,9	81	174,6
40	33,5	54	81,2	68	129,4	82	178,1
41	36,9	55	84,6	69	132,8	83 ·	181,6
42	40,3	56	88,0	70	136,3	84	185,1
43	43,7	57	91,4	71	139,7	85	188,6

Verdünnung des Alkohols auf 30 Vol.-0/0 bei 150.

Diesem genau 30 Volumprozente haltenden Spiritus setzt man 1 ccm Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,286 hinzu, um das Auftreten eines sonst beim Schütteln mit Chloroform zwischen diesem und dem Spiritus entstehenden Häutchens zu verhindern.

Der vollkommen trockne Schüttelapparat wird alsdann durch eine lange Trichterröhre mit Chloroform von $15^{\,0}$ bis zum unteren Teilstrich, also bis 20 so gefüllt, dass nach Eintauchen des Apparates in Wasser von $15^{\,0}$ der Teilstrich in der Mitte zwischen dem oberen und unteren Meniskus liegt.

Auf diesen schüttet man den mit Schwefelsäure versetzten $30\,^0/_0$ igen Spiritus, der die Temperatur von genau $15\,^0$ haben muss, verschliesst mit einem Korkpfropfen (nicht Kautschuk) und lässt nun die gesamte Flüssigkeit durch Umkehrung des Apparates in die obere Birne laufen.

In dieser wird die Flüssigkeit 2—3 Minuten geschüttelt, alsdann der Apparat in Wasser von 15 ° gestellt und die Scheidung des Chloroforms von der spirituösen Flüssigkeit abgewartet.

Durch nochmaliges Zurückfliessenlassen des Chloroforms in die Birne und einiges Drehen des Apparates um seine Achse lassen sich die letzten Tröpfchen des Chloroforms in kurzer Zeit sammeln, so dass das Ablesen der Chloroformvermehrung nach einer halben Stunde erfolgen kann.

Man achte indes stets darauf, dass das Kühlwasser, in welches der Apparat eingetaucht bleibt, in seiner ganzen Höhe genau die Temperatur von 150 behält.

Es ist zu berücksichtigen, dass Chloroform beim Schütteln mit verdünntem Weingeist einen gewissen Prozentsatz Alkohol aufnimmt, also sein Volumen vergrössert.

Die Volumzunahme des Chloroforms wird bei Anwendung von $30\,^0/_0$ igem reinen Spiritus vom Kaiserlichen Gesundheitsamte zu 1,64 ccm angegeben, während Stutzer und Reitmair dieselbe zu 1,4 fanden.

Jedenfalls liegt diese Differenz an dem verwendeten Chloroform und dem zur Verdünnung genommenen Spiritus.

Bei einer genauen Prüfung ist daher für jedes Chloroform und jeden Apparat der Sättigungspunkt des auf 30 Volumprozente gestellten reinen Alkohols festzustellen und die gefundene Volumvermehrung (b) von der nach dem Ausschütteln mit dem geprüften Branntwein (a) in Abzug zu bringen.

Volumvermehrung des Chloroforms und entsprechender Gehalt an Amylalkohol bei Anwendung von 50 ccm 30 volumprozentigen Alkohols unter Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure (specifisches Gewicht 1,286) bei 15°.

Volumvermehrung des Chloroforms ccm	Gehalt an Amylalkohol in Volumprozenten	0,01 ccm Chloroform- vermehrung entspricht Amylalkohol		
	<u>.</u>	in Volumprozenten		
0,20	0,1	0,005		
0,35	0,2	0,0057		
0,50	0,3	0,006		
0,65	0,4	0,0062		
0,80	0,5	0,0063		
0,95	0,6	0,0063		
1,10	0,7	0,0064		
1,25	0,8	0,0064		
1,40	0,9	0,0064		
1,55	1,0	0,0065		

Der aus vorstehender Tabelle sich ergebende Prozentgehalt an Fuselöl muss, da er sich auf 50 ccm des Destillates und auch des angewendeten Branntweins bezieht, mit 2 multipliziert werden, um den Prozentgehalt des ursprünglichen Branntweins an Fuselöl zu finden.

Zur Ermittelung der Gewichtsprozente Fuselöl aus dem Stand des Chloroforms in 100 Gewichtsteilen Alkohol kann folgende Tabelle dienen: 1)

a—b	Fuselöl, Ge- wichtsprozente in 100 Gewichts- teilen Alkohol	a—b ccm	Fuselöl, Ge- wichtsprozente in 100 Gewichts- teilen Alkohol	а—b сст	Fuselöl, Ge- wichtsprozente in 100 Gewichts- teilen Alkohol	a—b cem	Fuselöl, Ge- wichtsprozente in 100 Gewichts- teilen Alkohol
0,00 0,01 0,02 0,03 0,04 0,05 0,06 0,07 0,08 0,09 0,10 0,12 0,13 0,14 0,15 0,16 0,17 0,18 0,19 0,20 0,22 0,23	0,00 0,02 0,05 0,07 0,09 0,11 0,14 0,16 0,18 0,20 0,23 0,25 0,27 0,30 0,32 0,34 0,36 0,39 0,41 0,43 0,46 0,48 0,48	0,25 0,26 0,27 0,28 0,29 0,30 0,31 0,32 0,33 0,35 0,35 0,36 0,37 0,38 0,41 0,42 0,43 0,44 0,45 0,44 0,46 0,47	0,57 0,59 0,62 0,64 0,66 0,68 0,71 0,73 0,75 0,80 0,82 0,85 0,87 0,89 0,91 0,94 0,96 0,98 1,00 1,02 1,05 1,07 1,09	0,50 0,51 0,52 0,53 0,54 0,55 0,56 0,57 0,58 0,69 0,62 0,63 0,64 0,66 0,67 0,68 0,69 0,70 0,71 0,72	1,14 1,16 1,19 1,21 1,23 1,25 1,28 1,30 1,32 1,35 1,37 1,39 1,42 1,44 1,46 1,48 1,50 1,53 1,55 1,57 1,59 1,62 1,64 1,66	0,75 0,76 0,77 0,78 0,80 0,81 0,82 0,83 0,84 0,85 0,86 0,87 0,88 0,90 0,91 0,92 0,93 0,94 0,95 0,96 0,97 0,98	1,71 1,73 1,76 1,78 1,80 1,82 1,85 1,87 1,89 1,92 1,94 1,96 1,98 2,00 2,03 2,05 2,07 2,10 2,12 2,14 2,16 2,19 2,21 2,21 2,21
0,24	0,55	0,49 —	1,12	0,74	1,69	0,99 1,00	2,26 2,28

¹⁾ Vergl. die steueramtl. Verordnung in Zeitschr. f. anal. Chemie 1892, Bd. 31, Anhang S. 2.

Eugen Sell teilt in "Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte Band IV, 1888, S. 109" die Analysen von 265 aus den verschiedensten Gegenden Deutschlands bezogenen Trinkbranntweinen mit, in denen gefunden wurde:

```
bei 84 Proben unter 0,05 Vol.-^{9}/<sub>0</sub> Fuselöl,

, 55 , zwischen 0,05—0,10 Vol.-^{9}/<sub>0</sub> Fuselöl,

, 37 , , 0,10—0,15 , , ,

, 50 , , 0,15—0,20 , , ,

, 24 , , , 0,20—0,25 , , ,

, 6 , , 0,25—0,30 , , ,

, 3 , , 0,30—0,35 , , ,

, 2 , , 0,35—0,40 , , ,

, 2 , , 0,40—0,45 , , , (grösste Menge).
```

b) Bestimmung des Fuselöls nach Marquardt. 1) Diese Methode, welche darauf beruht, den Amylalkohol durch Chloroform auszuschütteln, zu Valeriansäure zu oxydieren und diese zu bestimmen, dürfte wegen ihrer Umständlichkeit kaum mehr angewendet werden, weshalb ich mich hier mit einem Hinweis darauf begnüge.

4. Bestimmung der Nebenerzeugnisse der Gärung und Destillation in Branntweinen.

Durch amtliche Verordnung des Reichskanzlers vom 17. Juli 1895 ist für die steueramtliche Prüfung eines Branntweines auf Nebenerzeugnisse der Gärung und Destillation ein Verfahren²) ausgearbeitet, welches auf demselben Grundsatz beruht, wie die Bestimmung des Fuselöles, nämlich in der Volumvermehrung des Chloroforms beim Ausschütteln der auf einen bestimmten Alkohol gebrachten Flüssigkeit. Man nimmt für letzteren Zweck nur keine 30 Vol.-⁰/₀, sondern 24,7 Gew.-⁰/₀ Alkohol enthaltende Flüssigkeit. Des weiteren sei auf die Verordnung selbst²) verwiesen.

5. Die Denaturierungsmittel des Spiritus.

Zur Denaturierung des Spiritus werden verwendet 5— $10^{\,0}/_0$ Holzgeist, $0.5^{\,0}/_0$ Terpentinöl, 0.5— $1.0^{\,0}/_0$ Tieröl (Pyridinbasen), $10^{\,0}/_0$ Schwefeläther, ein Gemisch von $200^{\,0}/_0$ Wasser und $3^{\,0}/_0$ Essigsäure oder $30^{\,0}/_0$ Essig von $6^{\,0}/_0$ Gehalt an Essigsäurehydrat, oder 40 g Lavendelöl oder 60 g Rosmarinöl für 1 l, oder $0.5^{\,0}/_0$ ige Schellacklösung in Terpentinöl etc.

Die Essigsäure lässt sich quantitativ leicht durch Destillation und Titration des Destillats nachweisen.

Vereinzelt wird auch, um geringere Steuersätze bei der Einfuhr zu erzielen, das specifische Gewicht durch Zusatz von Chlorcalcium erhöht. Zum Nachweis wird ein Teil des Spiritus verdampft und im Rückstand durch Silberlösung Chlor und durch Fällen mit Ammoniumoxalat der Kalk bestimmt.

Das allgemeine Denaturierungsmittel besteht in $2^{0}/_{0}$ Holzgeist und $1^{0}/_{0}$ Pyridinbasengemisch.

Für die Prüfung der Denaturationsmittel gelten durch bundesrätliche Verordnung vom 21. Juni 1888 folgende Vorschriften:8)

¹⁾ Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft 1882, S. 1370 u. 1661.

²⁾ Vergl. Zeitschr f. anal. Chemie 1895, Bd. 34; Amtl. Verordn. Anhang S. 2.

b) Vergl. Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, S. 402.

1. Der Holzgeist.

Der Holzgeist soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein. Bei der Destillation von 100 Raumteilen des Holzgeistes sollen bei dem normalen Barometerstand von 760 mm Quecksilberdruck bis zu einer Temperatur von 75° des hundertteiligen Thermometers mindestens 90 Raumteile übergegangen sein. Der Holzgeist soll mit Wasser ohne wesentliche Trübung in jedem Verhältnis mischbar sein. Der Gehalt des Holzgeistes an Aceton soll 30°/0 übersteigen. Der Holzgeist soll wenigstens 1, aber nicht mehr als 1,5°/0 an Brom entfärbenden Bestandteilen enthalten.

2. Die Pyridinbasen.

Das Pyridinbasengemisch soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein. Sein Wassergehalt soll $10^{0}/_{0}$ nicht tibersteigen. Bei der Destillation von 100 Raumteilen des Gemisches sollen bei dem normalen Barometerstand von 760 mm bis zu einer Temperatur von 140° des hundertteiligen Thermometers mindestens 90 Raumteile übergegangen sein. Das Gemisch soll mit Wasser ohne wesentliche Trübung in jedem Verhältnis mischbar und frei von Ammoniak sein.

Anleitung zur Prüfung des Holzgeistes und der Pyridinbasen.

- 1. Holzgeist.
- 1. Farbe. Die Farbe des Holzgeistes soll nicht dunkler sein als die einer Auflösung von 2 ccm $^{1}/_{16}$ Normaljodlösung in 1 l destilliertem Wasser.
- 2. Siedetemperatur. 100 ccm Holzgeist werden in einen Metallkolben gebracht; auf den Kolben ist ein mit Kugel versehenes Siederohr aufgesetzt, welches durch einen seitlichen Stutzen mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Durch die obere Öffnung wird ein amtlich beglaubigtes Thermometer mit hundertteiliger Skala eingeführt, dessen Quecksilbergefäss bis unterhalb des Stutzens hinabreicht. Der Kolben wird so mässig erhitzt, dass das übergegangene Destillat aus dem Kühler tropfenweise abläuft. Das Destillat wird in einem graduierten Glascylinder aufgefangen, und es sollen, wenn das Thermometer 75° zeigt, bei normalem Barometerstand mindestens 90 ccm übergegangen sein. Weicht der Barometerstand vom normalen ab, so sollen für je 30 mm 1° in Anrechnung gebracht werden, also z. B. sollen bei 770 mm 90 ccm bei 75,3°, bei 750 mm bei 74,7° übergegangen sein.
- 3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Holzgeist sollen mit 40 ccm Wasser eine klare oder doch nur schwach opalisierende Mischung geben.
- 4. Abscheidung mit Natronlauge. Beim Durchschütteln von 20 ccm Holzgeist mit 40 ccm Natronlauge von 1,3 specifischem Gewicht sollen nach ½ Stunde mindestens 5,0 ccm des Holzgeistes abgeschieden werden.
- 5. Gehalt an Aceton. 1 ccm einer Mischung von 10 ccm Holzgeist mit 90 ccm Wasser wird in einem engen Mischcylinder mit 10 ccm Doppelt-Normalnatronlauge (80 g Natriumhydroxyd im Liter) durchgeschüttelt. Darauf werden 5 ccm Doppelt-Normaljodlösung (254 g Jod im Liter) unter erneutem Schütteln hinzugefügt. Das sich ausscheidende Jodoform wird mit 10 ccm Äther von 0,722 specifischem Gewicht unter kräftigem Schütteln aufgenommen. Von der nach kurzer Ruhe sich abscheidenden Ätherschicht werden 5 ccm mittels einer Pipette auf ein gewogenes Uhrglas gebracht und auf demselben langsam verdunstet. Dann wird das Uhrglas 2 Stunden über Schwefelsäure gestellt und gewogen. Die Gewichtszunahme soll nicht weniger als 0,07 g betragen.
- 6. Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 ccm einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, welche nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 ccm einer in der gleichfalls unten angegebenen Weise verdünnten Schwefelsäure versetzt. Zu diesem Gemisch, das eine Bromlösung von 0,703 g Brom darstellt, wird aus einer in 0,1 ccm geteilten Bürette tropfenweise unter fortwährendem Umrühren so lange Holzgeist hinzugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 ccm und nicht weniger als 20 ccm Holzgeist erforderlich sein. Die Prüfungen der Aufnahmefähigkeit für Brom sind stets bei vollem Tageslicht auszuführen.

Anweisung zur Herstellung der Bromlösung.

- a) Bromsalze. Nach wenigstens 2stündigem Trocknen bei 100° und Abkühlenlassen im Exsikkator werden 2,447 g Kaliumbromat und 8,719 g Kaliumbromid, welche vorher auf ihre Reinheit geprüft sind, abgewogen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird zu 1 laufgefüllt.
- b) Verdünnte Schwefelsäure. 1 Volumen konzentrierter Schwefelsäure wird mit 3 Volumen Wasser vermischt. Das Gemisch lässt man erkalten.
 - 2. Pyridinbasen.
 - 1. Farbe wie beim Holzgeist.
- 2. Verhalten gegen Kadmiumchlorid. 10 ccm einer Lösung von 1 ccm Pyridinbasen in 100 ccm Wasser werden mit 5 ccm einer $5\,^0/_0$ igen wässrigen Lösung von wasserfreiem geschmolzenem Kadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt; es soll alsbald eine deutliche krystallinische Ausscheidung eintreten. Mit 5 ccm Nessler'schem Reagens sollen 10 ccm derselben Pyridinbasenlösung einen weissen Niederschlag geben.
- 3. Siedetemperatur. Man verfährt wie beim Holzgeist, doch soll das Destillat, erst wenn das Thermometer auf 140° gestiegen ist, mindestens 90 ccm betragen.
 - 4. Mischbarkeit mit Wasser wie beim Holzgeist.
- 5. Wassergehalt. Beim Durchschtitteln von 20 ccm Basen und 20 ccm Natronlauge von 1,4 specifischem Gewicht sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18,5 ccm der Basen abgeschieden werden.
- 6. Titration der Basen. 1 ccm Pyridinbasen in 10 ccm Wasser gelöst werden mit Normalschwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf Kongopapier einen deutlichen blauen Rand hervorruft, der alsbald wieder verschwindet. Es sollen nicht weniger als 10 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaktion verbraucht werden.

Zur Herstellung des Kongopapiers wird Filtrierpapier durch eine Lösung von 1 g Kongorot in 1 l Wasser gezogen und getrocknet.

Anleitung zur Untersuchung von Tieröl, Terpentinöl und Äther.

- 1. Tieröl.
- 1. Farbe. Die Farbe des Tieröls soll schwarzbraun sein.
- 2. Siedetemperatur. Werden 100 ccm in der für den Holzgeist angegebenen Weise destilliert, so sollen unter 90° nicht mehr als 5 ccm, bis 180° aber wenigstens 50 ccm übergehen.
- 3. Pyrrolreaktion. 2,5 ccm einer 1% igen alkoholischen Lösung des Tieröls werden mit Alkohol auf 100 ccm verdünnt. Bringt man in 10 ccm dieser Lösung, die 0,025% Tieröl enthält, einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan, so soll derselbe nach wenigen Minuten deutliche Rotfärbung zeigen.
- 4. Verhalten gegen Quecksilberchlorid. 5 ccm der 1% igen alkoholischen Lösung des Tieröls sollen beim Versetzen mit 5 ccm einer 2% igen alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid alsbald eine voluminöse flockige Fällung geben. 5 ccm der 0.025% igen alkoholischen Lösung von Tieröl mit 5 ccm der Quecksilberchloridlösung versetzt sollen alsbald noch eine deutliche Trübung zeigen.
 - 2. Terpentinöl.
- 1. Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht des Terpentinüls soll zwischen 0.855 und 0.865 bei $15^{\,0}$ liegen.
- 2. Siedetemperatur. Werden 100 ccm in der für den Holzgeist angegebenen Weise destilliert, so sollen unter 150° nicht mehr als 5 ccm, bis 160° aber mindestens 90 ccm übergehen.
- 3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Terpentinöl werden mit 20 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Wenn nach einigem Stehen beide Schichten sich getrennt haben und klar geworden sind, so soll die obere wenigstens 19 ccm betragen.

- 3. Äther.
- 1. Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht des Äthers soll nicht mehr als 0,730 betragen.
- 2. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Äther werden mit 20 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen soll die Ätherschicht wenigstens 18 ccm betragen.
 - 4. Schellacklösung.
- 10~g der Lösung sollen beim Verdunsten auf dem Wasserbade und nach darauffolgendem Erhitzen des eingedampften Rückstandes im Trockenschranke während $^{1}/_{2}$ Stunde auf eine Temperatur von $100-105^{\circ}$ mindestens 3,3 g Schellack hinterlassen.

6. Nachweis von Denaturierungsmitteln Im Spiritus und Branntwein.

Zum Nachweis des allgemeinen Denaturierungsmittels kann man den Nachweis des Methylalkohols oder des Pyridins wählen.

a) Nachweis von Methylalkohol.

Zum Nachweis des Holzgeistes im denaturierten Spiritus rektifiziert man das Destillat über calcinierter Soda auf dem Wasserbade, lässt eine bestimmte Menge dieses Destillats mit dem gleichen Gewicht Chlorcalcium 24 Stunden stehen, destilliert hierauf und entzieht dem Rückstande durch Behandeln mit Wasser den Holzgeist.

Zur annähernden quantitativen Bestimmung stellt man zunächst rohes Methyljodid dar, indem man 1 Teil roten Phosphor mit 5 Teilen des zu untersuchenden Weingeistes übergiesst und allmählich 10 Teile Jod einträgt. Das Methyljodid wird mit Anilin erhitzt, das gebildete Methylanilin in Freiheit gesetzt und durch ein Gemenge von Kupfernitrat, Kochsalz und Sand in Anilinviolett übergeführt. Letzteres wird in Alkohol gelöst und der Gehalt an Holzgeist kolorimetrisch abgeschätzt. Bei ursprünglich reinem Äthylalkohol erscheint die alkoholische Lösung (von Äthylanilin) rötlich, bei Gegenwart von 1% Methylalkohol dagegen violett etc.

Das Verfahren von C. de Poncy, 1) der die verschiedene Löslichkeit der Oxalate — Methyloxalat ist leicht, Äthyloxalat ist schwer löslich in Wasser — zur Bestimmung des Methylalkohols benutzt, und das Verfahren von Cazeneuve und Cotton, welche die leichtere Oxydierbarkeit des Methylalkohols durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung (1:100) zum Nachweise in Äthylalkohol verwenden, sind unsicher.

Aus dem Grunde wird dem Nachweis von Pyridin der Vorzug gegeben.

b) Nachweis von Pyridin.

Da der Nachweis von Pyridin durch Chlorcadmium (vergl. vorstehend) nicht gelingt, wenn der Geruch durch Zusatz einer Säure beseitigt ist, so verfährt man nach der amtlichen Vorschrift wie folgt:

Man prüft mit Lackmuspapier:

- lpha) Dasselbe bleibt blau; dann werden 10 ccm des Branntweins mit 5 ccm einer alkoholischen $5^{\,0}/_{0}$ igen Lösung von wasserfreiem Cadmiumchlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Entsteht sofort eine Ausscheidung, so liegt denaturierter Branntwein vor; entsteht die Ausscheidung erst nach einiger Zeit, so liegt ein Gemisch von denaturiertem und nichtdenaturiertem Branntwein vor.
- β) Das Lackmuspapier wird gerötet; dann werden 10 ccm Branntwein mit 1 g gebrannter Magnesia gut durchgeschüttelt und auf ein Filter gegossen.

¹⁾ Polytechn. Journ. Bd. 254, S. 500.

²⁾ Zeitschr. f. anal. ('hemie 1888, Bd. 27, S. 663.

Das Filtrat, welches blaues Lackmuspapier nicht mehr röten darf, wird nach Anleitung α untersucht.

Man kann ferner eine Menge Spiritus unter Zusatz von Schwefelsäure eindampfen und den Rückstand mit Natronlauge erwärmen; hierdurch werden die Pyridinbasen frei und geben sich durch den narkotischen Geruch zu erkennen.

O. Schweissinger¹) versetzt die Probe tropfenweise mit einer konzentrierten alkoholischen Quecksilberchloridlösung, wodurch ein mit Pyridin denaturierter Alkohol sofort einen dicken, weissen, krystallinischen Niederschlag giebt. In einer Verdünnung von 1 Teil denaturiertem Spiritus: 10 Teilen Wasser tritt der Niederschlag sofort, in einer Verdünnung von 1:20 nach einigen Stunden deutlich ein. Zuckerhaltige alkoholische Flüssigkeiten müssen erst destilliert werden; es lassen sich noch $0.025\,^0/_0$ Pyridin nachweisen; aus starkem Alkohol wird letzteres auf diese Weise auch quantitativ gefällt und kann auch durch Wägen des zwischen Fliesspapier abgetrockneten, vorher mit starkem Alkohol ausgewaschenen Niederschlages und Ermittelung des Quecksilbergehaltes darin annähernd quantitativ bestimmt werden.

In verdünnteren alkoholischen Flüssigkeiten, wie Branntwein, kann man nach Schweissinger den Gehalt an Pyridin durch Titration mit $^1/_{10}$ -Normalsäure und unter Anwendung von Methylorange — auf Phenolphtalein wirkt Pyridin nicht ein 2) — quantitativ bestimmen; man titriert mit $^1/_{10}$ -Normalsäure so lange, bis die anfangs goldgelbe Farbe in eine weinrote übergeht; 0,79 g Pyridin erfordern zur Sättigung 100 ccm $^1/_{10}$ -Normalsäure, also entspricht 1 ccm der letzteren = 0,0079 g Pyridin.

c) Nachweis von Terpentinöl, Teeröl und Äther.

Diese werden durch Vermischen des denaturierten Spiritus mit Wasser ausgeschieden und können durch nachfolgende Destillation getrennt werden.

7. Nachweis von Aldehyd.

Aldehydhaltiger Sprit reduziert beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und scheidet unter Dunkelfärbung reduziertes Silber aus.

Aber auch andere Verunreinigungen, wie Fuselöl, reduzieren bei längerer Einwirkung alkalische Silberlösung.

Am besten verwendet man nach L. Medicus³) eine auf bestimmte Weise durch schweslige Säure entsärbte Fuchsinlösung. Man löst 0,5 g reinstes Diamant-Fuchsin, filtriert und mischt das Filtrat mit einer Lösung von schwesliger Säure, welche 5 g SO₂ in ¹/₂ l enthält. Hierdurch wird die Fuchsinlösung, wenn das Fuchsin rein war, nach Verlauf einiger Stunden wasserhell. Von diesem Reagens setzt man in einem Cylinder 1 Volumen zu 2 Volumen des vorher auf 30 Vol.-⁰/₀ Alkohol verdünnten Branntweins, verschliesst den Cylinder behufs Abhaltung der Lust und beobachtet während etwa 2 Minuten.

Durch Vergleichung der Rotfärbung mit der einer Lösung von bekanutem Gehalt an Acetaldehyd-Ammoniak (1:10000) lässt sich annähernd der Gehalt kolorimetrisch quantitativ ermitteln.

Ein weiteres Reagens auf Aldehyd ist das von K. Windisch 1) empfohlene reinste salzsaure Metaphenylendiamin, wovon stets frisch zubereitet eine

¹⁾ Pharm. Centralhalle 1890, S. 141.

⁹) Durch gleichzeitige Anwendung dieses Indikators kann man sich von der Abwesenheit von Alkalien überzeugen.

³⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895, S. 299.

⁴) Zeitschr. für Spiritusindustrie 1886, S. 519; vergl. auch von demselben Verfasser Dingler's polytechn. Journal Bd. 273, S. 373.

 $10^{\,0}/_0$ ige Lösung anzuwenden ist. Man giesst dieselbe tropfenweise zu dem in einer weissen Porzellanschale befindlichen Spiritus, in welchem die Lösung zu Boden sinkt; bei einem Gehalt von nur $0.0005^{\,0}/_0$ Aldehyd bildet sich in der Berührungsschicht in 2—4 Minuten eine gelbrote bis schwach gelb gefärbte Zone. die nach länger als 5 Minuten auch bei reinem Alkohol auftritt.

Es empfiehlt sich ausserdem, die alkoholischen Flüssigkeiten nicht direkt zu verwenden, sondern von 500 ccm etwa 100 ccm abzudestillieren und mit letzteren die Reaktion vorzunehmen.

Nach weiteren Vorschlägen¹) soll auch dieses Reagens zur annähernden kolorimetrischen Bestimmung des Aldehyds verwendet werden können.

In ammoniakfreien Branntweinen kann auch zum Nachweis von Aldehyd Nessler's Reagens dienen, womit er einen gelbroten Niederschlag giebt.

Crismer empfiehlt, die verdünnte alkoholische Flüssigkeit mit Chloroform zu schütteln und letzteres mit dem Reagens zu prüfen.

8. Prüfung auf Furfurol.

10 ccm Spiritus oder Branntwein bezw. Destillat werden mit 10 Tropfen Anilinöl und 2 · 3 Tropfen Salzsäure versetzt; bei Gegenwart von Furfurol tritt mehr oder weniger rosarote Färbung auf. Früher hat man diese Reaktion irrtümlicherweise dem Amylalkohol zugeschrieben; nach Nessler und Barth zeigen diese Reaktion die verschiedenen Alkohole in sehr verschiedenem Grade.

L. v. Udranszky²) empfiehlt α -Naphtol zum Nachweis von Furfurol. Ein Körnchen α -Naphtol wird in 1 ccm Wasser oder Alkohol gelöst oder suspendiert, mit dem Branntwein gemischt und hierunter vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure geschichtet. Es bildet sich bei Gegenwart von nur 0,000 004 g Furfurol ein violetter und darunter grüner Farbenring.

9. Bestimmung der freien Säuren.

Der Säuregehalt wird durch Titration mit ¹/₁₀-Normallauge bestimmt; man verwendet 50 ccm, verdünnt (je nach dem Alkoholgehalt) wenn nötig, mit Wasser und benutzt bei farblosen oder hellen Spirituosen und Liqueuren Phenolphtalein als Indikator; bei dunkelgefärbten bedient man sich der Tüpfelmethode und wendet empfindliches Lackmuspapier (Azolithminpapier) an.

Für gewöhnlich wird der Gehalt an Säuren durch Multiplikation der verbrauchten ¹/₁₀ ccm Normalalkali mit 0,006 auf Essigsäure umgerechnet.

Nicht selten enthalten die Branntweine geringe Mengen von Kohlensäure. Man prüft qualitativ mit Kalkwasser, erhitzt, wenn nötig, den Branntwein am Rückflusskühler, um die Kohlensäure zum Entweichen zu bringen, und titriert dann. Die verbleibende organische Säure wird wie oben als Essigsäure ausgedrückt.

Nicht immer besteht aber die freie Säure der Spirituosen aus Essigsäure; der Rum enthält mitunter freie Ameisensäure, das Kirschwasser Blausäure: als Ester kommen ausser Ameisensäure ferner Caprin- und Buttersäure vor.

Nach E. Sell³) kann man dieselben wie folgt trennen:

Die alkoholische Flüssigkeit wird, wenn die Säuren frei vorhanden sind. von Alkohol befreit und direkt destilliert.

¹⁾ Chem. Zeitung 1893, S. 1541.

²⁾ Zeitschr, f. physiol. Chemie Bd. 12, S. 355.

³⁾ Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1891, Bd. 7, S. 235.

- a) Zeigt das Destillat eine feste Ausscheidung, so wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, der Äther in einem tarierten Trockengläschen verdunstet und die zurückbleibende Säure als Caprinsäure gewogen.
- b) Die Ameisensäure bestimmt man in der Weise, dass man das Destillat neutralisiert und einen Teil der neutralen Lösung nach Porter und Ruyssen¹) mit Quecksilberchloridösung im Wasserbade erwärmt. Das Quecksilberchlorid wird nach der Gleichung:

$$2 \operatorname{HgCl}_2 + \operatorname{HCO}_2 \operatorname{H} = \operatorname{Hg}_2 \operatorname{Cl}_2 + \operatorname{CO}_2 + 2 \operatorname{HCl}$$

zu unlöslichem Quecksilberchlorür (Kalomel) reduziert und kann für sich auf einem trocknen gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen werden. 1 Gewichtsteil $Hg_{\bullet}Cl_{\bullet} = 0.098$ Gewichtstellen Ameisensäure.

Macnair empfiehlt ferner das freie Säuregemisch 10 Minuten lang mit einer Mischung von 12 g Kaliumbichromat + 30 g konzentrierter Schwefelsäure + 100 ccm Wasser am Rückflusskühler zu kochen, wodurch die Ameisensäure oxydiert wird, Essigsäure und Buttersäure dagegen nicht.

Man findet daher die Ameisensäure aus der Differenz der Titration des Destillats vor und nach der Oxydation.

c) Die Buttersäure und bezw. Essigsäure ergiebt sich daraus, dass man das von Caprin- und Ameisensäure befreite Destillat mit Baryumkarbonat durchschüttelt, nach dem Erwärmen filtriert oder genau mit Barytwasser neutralisiert, das Filtrat zur Trockne verdampft und das Gemenge des trocknen Baryumacetats und Baryumbutyrats mit absolutem Alkohol bei 30 behandelt, wodurch Baryumbutyrat gelöst wird, Baryumacetat dagegen ungelöst bleibt.

Nach Vertreibung des Alkohols werden die wässerigen Lösungen der beiden Salze nach Zusatz je einer entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure destilliert und die erhaltenen Destillate wieder wie vorher titriert. Die Essigsäure berechnet sieh wie oben, die Buttersäure durch Multiplikation der verbrauchten ¹/₁₀-Normalalkali mit 0,0088.

d) Bestimmung der Blausäure im Kirschwasser. Dadurch, dass die Kirschen -- vorwiegend werden im Schwarzwald die schwarzen, wilden Kirschen verwendet -- mit den Kernen der Gärung und Destillation unterliegen, nimmt der Kirschbranntwein oder das Kirschwasser einen schwachen Gehalt an Blausäure an; werden die Kerne zerstossen, so steigt die Blausäuremenge -- aber meistens nicht zu Gunsten des Wohlgeschmackes -- bedeutend (um das 6-8 fache) höher.

Dieses beliebte Kirschwasser wird wohl in der Weise nachgeahmt, dass man zu entsprechend verdünntem Weingeist und etwas Zucker natürliches oder künstliches Bittermandelöl oder Bittermandelwasser giebt.

Im echten Kirschwasser bewirkt eine Lösung von Silbernitrat wegen der sehr geringen Menge an Blausäure ein kaum bemerkbares Opalisieren; ausserdem soll künstliches Kirschwasser nach kräftigem Schütteln mit Quecksilberoxyd (Hydrarg. oxyd. rubr. praec.) seinen Geruch nach Bittermandelöl nicht verlieren, während in echtem Kirschwasser der Blausäuregeruch auf diese Weise fast ganz verschwinden soll.

J. Nessler und M. Barth²) verfahren zur quantitativen Bestimmung der Blausäure wie folgt:

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1877, Bd. 16, S. 250.

²⁾ Ebendort 1883, Bd. 22, S. 33.

10 ccm Kirschwasser werden mit 3 Tropfen einer $0.5\,^{\circ}/_{0}$ igen Kupfersulfatlösung und mit 1.5 ccm einer frisch bereiteten Guajakholztinktur von weingelber Farbe versetzt (5~g Guajakholz werden mit 100 ccm Weingeist von $50\,^{\circ}/_{0}$ kurze Zeit bis zur weingelben Färbung der Lösung ausgezogen). Man schichtet die Guajaklösung vorsichtig über das Kirschwasser, vermischt dann plötzlich durch einmaliges Umkehren des verschlossenen Reagenzglases und vergleicht die Intensität der Bläuung rasch mit derjenigen einer frisch bereiteten Versuchsskala.

Für die Skala bedient man sich an Stelle des Kirschwassers einer Verdünnung von Kirschlorbeerwasser mit $50\,^{\rm o}/_{\rm o}$ igem Weingeist. Den Blausäuregehalt des Kirschlorbeerwassers stellt man titrimetrisch nach der Liebig'schen Methode $^{\rm i}$) mit Silberlösung fest und wählt die Verdünnungen so, dass die Vergleichsflüssigkeiten im Liter 2—10 mg und nach Bedarf mehr mg Blausäure enthalten. Am zweckmässigsten wählt man 4 Vergleichsflüssigkeiten, deren Blausäuregehalt um je 2 mg in 1 l auseinanderliegen.

Nessler und Barth fanden auf diese Weise in echtem Kirschwasser (41 Sorten) bei einem Alkoholgehalt von 47—57 Volumprozent und von 0,3—1,1 g freier Säure zwischen 3—17 mg Blausäure in 1 l; der Kalkgehalt der Kirschwässer betrug von Spuren bis 10 mg, der Gehalt an Kupfer (aus den Destillationsgefässen) von 0—9 mg in 1 l.

Sollte auf freie Schwefelsäure Rücksicht zu nehmen sein, die in ganz vereinzelten Fällen dem Branntwein zugesetzt werden mag, um das Perlen hervorzubringen oder einem geringeren Branntwein ein besseres Bouquet zu erteilen, so dampft man behufs Nachweisung dieses Zusatzes 150—200 ccm des Branntweins auf ein kleines Volumen ein und setzt 12 ccm einer 0,005 % gen Methylviolettlösung zu; bei Gegenwart von freier Schwefelsäure wird die Lösung gefärbt. Vergl. unter "Essig".

Zur etwaigen Prüfung auf freie "Salzsäure" werden 150—200 ccm Branntwein destilliert und das Destillat mit Silbernitratlösung auf Chlor geprüft.

10. Bestimmung der Ätherarten.

Man destilliert dieselben ab, kocht das Destillat 15—30 Minuten mit Kalihydratlösung am Kühler, prüft die Abkochung nach Geruch auf die in Freiheit gesetzten Alkohole und destilliert diese event. ab.

Den Rückstand dieses Destillats versetzt man zur Abscheidung der an Kalium gebundenen Fettsäuren mit Schwefelsäure bis zur saueren Reaktion und trennt im Destillat die flüchtigen Säuren, wie vorhin unter 9 angegeben ist.

11. Bestimmung der ätherischen Öle.

Sind wie bei Liqueuren ätherische Öle zugesetzt, so kann man zum Nachweis dieser die alkoholische Flüssigkeit mit Äther ausschütteln, letzteren bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten lassen und den Rückstand auf Geruch und Geschmack prüfen. Oder man verjagt bei schwer flüchtigen ätherischen Ölen bezw. Stoffen den Alkohol bei 60—70°, durchschüttelt den Rückstand mit Petroleumäther, um die ätherischen Öle zu isolieren, und zieht weiter den Rückstand von der Petroleumätherbehandlung mit viel absolutem Alkohol aus, um Glycerin und Harze zu gewinnen.

12. Bestimmung der wohlriechenden Essenzen.

Eine auch nur annähernde Bestimmung derselben ist nicht möglich. Man pflegt die Flüssigkeit zu destillieren, um in dem Destillat eine konzentriertere

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 2, S. 173.

Lösung der Essenz zu erhalten und das Destillat mit Bromlösung bis zur Gelbfärbung zu titrieren. Dann soll man eine Lösung von einer bekannten Menge derselben Essenz herstellen und diese in derselben Weise mit der Bromlösung titrieren.

18. Bestimmung des Extraktes und der Mineralstoffe.

Bei den Spritsorten und Branntweinen ist der Extraktgehalt nur gering; man verdampft hier 100 ccm und mehr im Wasserbade zur Trockne, trocknet den Rückstand wie bei Wein 2 Stunden im Wasserdampftrockenschrank und wägt. Der gewogene Rückstand wird bis zum Weissbrennen geglüht und wieder gewogen; der Rückstand giebt die Menge Mineralstoffe.

Bei den Liqueuren mit hohem Zuckergehalt muss man zur Extraktbestimmung eine entsprechend geringere — höchstens 1—2 g Trockensubstanz entsprechende — Menge, etwa 5 oder 10 oder 20 g zum Eintrocknen und Verbrennen verwenden.

Hier wird der direkt gefundene Extraktgehalt durch die Saccharometeranzeige kontrolliert, d. h. man befreit eine bestimmte Gewichtsmenge des Liqueurs von Alkohol, lässt auf die Normaltemperatur erkalten, füllt mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht auf, ermittelt von dieser entgeisteten Flüssigkeit das specifische Gewicht und liest die diesem entsprechenden Extraktprozente nach Tabelle No. XII ab.

14. Bestimmung des Zuckers und Pflanzenextrakts.

Der den Liqueuren zugesetzte Zucker besteht fast ausnahmslos aus Rohrzucker; Stärkezucker wird schon aus dem Grunde nicht gern verwendet, weil das in demselben vorhandene Dextrin entweder unlöslich in den alkoholischen Flüssigkeiten ist oder doch leicht Trübungen erzeugt.

Sind ätherische Pflanzenextrakte, welche Zucker und etwa organische Säuren enthalten, zugesetzt, so kann auch ein Teil des Zuckers in Form von Traubenbezw. Invertzucker vorhanden sein.

Zur Bestimmung der Zuckerarten stellt man eine 10/0 ige Lösung her, also wenn 100/0 Extrakt vorhanden sind, wägt man 10 g Liqueur ab, verdünnt diese auf 100 ccm und fällt hiervon zur Bestimmung etwaigen Trauben- oder Invertzuckers 25 ccm mit Fehling'scher Lösung nach Meissl-Allihn (S. 213).

Ferner werden etwa 9 g mit 70 ccm Wasser und 10 ccm $^{1}/_{6}$ -Normalsalzsäure (von 1,0035 specifischem Gewicht, enthaltend 0,729 g HCl) versetzt, 30 Minuten im Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisiert und auf 100 ccm aufgefüllt. Hiervon dienen ebenfalls 25 ccm wie vorhin zur Bestimmung des Invertzuckers nach Meissl (S. 214).

Von dem gefundenen Gehalt wird die fertig gebildete Menge Invertzucker abgezogen, der Rest mit 0,95 multipliziert und so die Menge Rohrzucker erhalten.

Enthält der Liqueur keinen Invertzucker oder Dextrin, so kann der Rohrzucker auch durch Polarisation bestimmt werden. Man wägt alsdann für die Polarisationsapparate mit Zuckerskala die Normalgewichtsmengen (S. 444), also z. B. für den Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat 26,048 g in 100 ccm Lösung ab und polarisiert im 200 mm-Rohr; die Drehungsgrade drücken direkt die Gewichtsprozente Zucker in der angewendeten Substanz aus. Bei den Halbschattenapparaten mit Kreisgradteilung multipliziert man die Drehungsgrade mit 0,75, um die Zuckerprozente zu erhalten.

Farblose Liqueure werden direkt polarisiert, gefärbte dagegen vorher mit etwas gereinigter Tierkohle oder Thonerdebrei entfärbt (vergl. S. 448) oder auch bei Gegenwart von Anilinfarbstoffen vorher mit Äther ausgeschüttelt.

Über die polarimetrische Bestimmung des Rohrzuckers neben Invertzucker nach dem Clerget'schen Verfahren vergl. S. 451.

Die etwa neben Zucker vorhandene Menge Pflanzenextrakt ergiebt sich aus der Differenz zwischen Gesamtextrakt — Rohrzucker (+ Invertzucker).

15. Bestimmung der Farbstoffe.

Zu den erlaubten Farben gehören:

für rot: Kochenille, Karmin, Krapprot (Saft von roten Rüben und Kirschen),

" gelb: Safran, Saflor, Curcuma (Ringelblumen, Gelbbeeren),

" blau: Indigolösung, Lackmus, Saftblau,

"grün: Mischungen der gelben mit blauen Farben, "vrolett: Mischungen der blauen und roten Farben,

" braun: gebrannter Zucker und Lakritzensaft.

Am häufigsten findet zum Färben der Branntweine, um ihnen äusserlich den Charakter einer alten abgelagerten Ware zu geben, die Zuckercouleur oder Karamel Verwendung.

Da Karamel noch immer unzerstörten Rohrzucker enthält, so kann man, wenn nur wenig Extrakt vorhanden ist, eine grössere Menge des Branntweins etc. auf dem Wasserbade einengen und den Rückstand nach dem Invertieren und Entfärben mit Fehling'scher Lösung auf Zucker prüfen.

Oder man versetzt nach Amthor die alkoholische Flüssigkeit mit Paraldehyd (auf 10 ccm der Flüssigkeit 30 -50 ccm Paraldehyd) und mit so viel Alkohol. dass die Flüssigkeiten sich mischen; nach 24 Stunden hat sich das Karamel als bräunliche Masse ausgeschieden; man lösst den Niederschlag in Wasser, engt auf dem Wasserbade ein, filtriert und prüft das Filtrat durch Zusatz von 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g essigsaurem Natrium auf Zucker. Bei Gegenwart desselben entsteht ein gelber Niederschlag bezw. eine gelbe bis rötliche Färbung. Der Niederschlag löst sich in Ammoniak und wird durch Salzsäure wieder in Flocken gefällt.

Wenn die braungelbe Färbung eines Branntweines von Holzfarbstoff (Gerbsäure) durch längeres Lagern in hölzernen Fässern herrührt, so erzeugt Eisenchloridlösung eine schwarz-grünliche Färbung.

Man verdampft unter Zusatz von Sand zur Trockne und zieht den Rückstand mit Äther oder Amylalkohol aus. Eine rote Färbung kann von Fuchsin. Orseille etc. herrühren (vergl. unter "Wein"); eine gelbe Färbung von Curcuma. Safran oder Pikrinsäure etc. (vergl. "Butter" S. 411).

Für die Liqueure werden meistens Anilinfarben zum Färben verwendet. Über den Nachweis derselben vergl unter "Wein" S. 577.

Nachweis der Bittersteffe.

Für die Bereitung der bitteren Liqueure werden mitunter schädliche Bitterstoffe wie Aloë, Gummigutti, Lärchenschwamm, Sennesblätter, Rhabarber etc. verwendet; unter diesen dürfte Aloë die meiste Verwendung finden. Aloë giebt an Petroleumäther nichts, an Benzin (Benzol) und Chloroform aloëtinartige Körper, an Amylalkohol dagegen Aloïn ab.

Man kann daher den bitteren Liqueur zur Sirupkonsistenz verdampfen und wiederholt mit farblosem Benzin (von 80° Siedepunkt) ausschütteln; hierdurch werden event gelöst Absynthin, Colchicin und Colocynthin. Man teilt den Benzinauszug in 2 Teile; den einen versetzt man mit Salpetersäure von 1,33—1,40 specifischem Gewicht, eine Violettfärbung deutet auf Colchicin; zu dem anderen setzt man konzen-

trierte Schwefelsäure, welche bei Gegenwart von Colocynthin und Absynthin rot bezw. violett gefärbt wird. Da Colocynthin nur schwer in Benzin löslich ist, so kann man den ursprünglichen Rückstand auch mit Chloroform ausschütteln und mit dem Rückstand hiervon die Prüfung vornehmen.

Der Rückstand vom Benzinauszuge wird nach dem Befreien von Benzin mit Amylalkohol ausgezogen; dieser Auszug soll nicht bitter schmecken und farblos sein. Hinterlässt er beim Verdampfen auf einem Uhrglase feine, weisse krystallinische Ausscheidungen, so lässt dieses auf "Pikrotoxin" schliessen; bei Gegenwart von Aloë bleibt eine unkrystallinische, gelbe, safranartige Masse. Dieselbe zeigt den charakteristischen Aloëgeschmack, giebt mit Brombromkalium, basischem Bleiacetat, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Gerbsäure Niederschläge — letzterer ist im Überschuss der Gerbsäure löslich —, reduziert alkalische Kupferlösung und Goldlösung beim Erwärmen; wird ein Teil des Rückstandes mit konzentrierter Salpetersäure gekocht, letztere auf dem Wasserbade verdampft, so bleibt eine Masse, welche, mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, eine blutrote Färbung annimmt.

Wenn der Rückstand von der Amylalkoholausschüttelung mit Äther ausgezogen wird, so können weiter in Lösung gehen: Absynthin, Quassiin, Menyanthin und Gentipikrin, von denen die ersten drei ammoniakalische Silberlösung, alkalische Kupferlösung reduzieren, mit Brombromkalium, Jodjodkalium, Gerbsäure etc. schwache Trübungen bezw. Niederschläge geben.

Gummigutti löst sich leicht in Chloroform; verdampft man letzteres, so bleibt das Harz als gelbrotes Pulver zurück. Dasselbe ist in Ammoniak und Natrium-karbonatlösung mit gelbroter Farbe löslich und wird daraus durch verdünnte Säuren als blassgelber Niederschlag gefällt. Das Gummiguttiharz ist ferner in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden (dieses Verhalten ist einigermassen charakteristisch).

Nach Dragendorff kann man die verschiedenen Bitterstoffe auch dadurch trennen, dass man die Lösungen entweder mit basischem oder neutralem Bleiessig fällt und die Fällungen entweder im angesäuerten oder ammoniakalischen Zustande mit Petroleumäther ausschüttelt. So werden die Bitterstoffe der "Aloë" und "Gentiana" teilweise durch basisch essigsaures Blei gefällt, nicht aber durch neutrales essigsaures Blei etc.

Bezüglich weiterer Trennungsmethoden sei auf G. Dragendorff: die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen bezw. "Ermittelung von Giften", ferner auf des Verfassers: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, 2. Bd. unter "Bier" verwiesen.

17. Nachweis von Metalleu.

Bei der Destillation des Alkohols kann der Weingeist bezw. Branntwein aus den Kühlschlangen leicht Kupfer aufnehmen; diese Menge wird umso höher sein, je mehr Säure ein Gärungsprodukt enthält; J. Nessler und M. Barth (vergl. S. 512) fanden z. B. in 41 Sorten Kirschwasser zwischen 0—9 mg (in einem Falle sogar 18 mg) Kupfer pro Liter. Die Nachweisung und Bestimmung erfolgt nach bekannten Methoden. J. Nessler und M. Barth haben das Kupfer in den Kirschwassern kolorimetrisch bestimmt, indem sie dieselben mit einer geringen Menge einer sehr verdünnten Ferrocyankaliumlösung versetzten und die Intensität der rötlichen Färbung mit der verglichen, welche in den gleichen Flüssigkeitsmengen mit 2, 5, 7 und mehr mg Kupfergehalt pro 1 l entstanden. Geringere Mengen Kupfer als 2 mg im Liter

sind durch die Bläuung einer dünnen alkoholischen Guajakharzlösung bei Vorhandensein von Spuren von Blausäure noch bis zu weniger als 0,5 mg im Liter nachweisbar.

18. Unterscheidung der einzelnen Branntweinserten.

Die häufig wiederkehrende Frage, "ob ein Branntwein echt z. B. echter Kornbranntwein, Kirschwasser, Cognac. Rum oder Arrak etc. ist", lässt sich kaum mit Sicherheit beantworten.

Vielfach wird der Gehalt an "Fuselöl" als Massstab der Reinheit angesehen und soll ein Trinkbranntwein nicht mehr als 0,3 Volumprozent davon enthalten. Diese Grenze erscheint etwas hoch, der Gehalt an Fuselöl schwankt in ziemlich weiten Grenzen; nach den Untersuchunpen im Kaiserl. Gesundheitsamt von Eugen Sell¹) (vergl. S. 505) betrug er in 205 Proben Trinkbranntweinen des Handels 0,00—0,582 Volumprozent, im Mittel 0,113°/o. Auf Alkohol berechnet schwankte der Gehalt von 0,034—1,177 Volumprozent. Gerade die renommierten Kornbranntweine enthalten häufig mehr Fuselöl als die rektifizierten Branntweine aus Kartoffeln und Melasse. N. Zuntz hält nach seinen und Straussmanns Versuchen³) den Gehalt an Fuselöl in den Branntweinen für weniger nachteilig als den Genuss des darin enthaltenen Alkohols an sich; wenigstens glaubt er, dass ein Gehalt von 0,1 -0,2°/o Fuselöl in einem Branntwein nicht schädlich ist. Immerhin dürfte 0,2 Volumprozent als Maximalgrenze für Trinkbranntwein anzustreben sein.

a) Die gewöhnlichen Trinkbranntweine enthalten 25-45 Volumprozent Alkohol nach Einführung der Spiritus-Steuer sind sie sehr geringhaltig geworden -- und nur wenig oder kaum Abdampfrückstand. Die Frage, ob ein reines oder unreines Wasser zur Verdünnung verwendet wurde, lässt sich aus den Prüfungen auf Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure etc. beurteilen (vergl. unter "Wasser"). Der "Kornbranntwein", welcher häufig noch über Wachholder. Fenchel-, Kümmel- oder Anisfrüchte rektifiziert, aber auch mit Feinsprit verschnitten wird, kennzeichnet sich durch das Kornfuselöl, welches aus Önanthäther, freier Önanthsäure, Kapryl-, Kaprinsäure etc. bestehen soll Man wird auf diese aus dem Geruch der flüchtigen Säure nach der Marquardt schen Methode nach S. 510 schliessen können.

Die sog. "Doppelbranntweine" sind etwas sorgfältiger gereinigte Branntweine mit etwas höherem Alkoholgehalt.

- b) Kirschbranntwein oder Kirschwasser zeichnet sich durch einen Gehalt an "Blausäure" aus; über die Bestimmung derselben vergl. S. 511. Im Zwetschenbranntwein konnte Petrowitsch keine oder nur Spuren von Blausäure nachweisen.
- c) Cognak (Franzbranntwein), gewonnen durch Destillation des Weines, ist durch eine verhältnismässig grosse Menge von höheren Alkoholen (normalem Propyl-Butyl-, Amylaikohol, Hexyl- und Heptylaikohol), ferner durch Äther der Propion-. Butter- und Kaprylsäure etc. ausgezeichnet. Das eigentümliche Aroma soll der Cognak einem bei 178° siedenden Terpen (etwa 1,20 g pro 1 hl) verdanken.

Die Volumzunahme des Chloroforms nach der Röse'schen Methode ist durchweg verhältnismässig gross. Dieselbe rührt aber bei echtem Cognak nie allein von Amylalkohol her, wovon man sich durch die Marquardt'sche Fuselöl-Bestimmung

¹) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 1888, Bd. 4, S. 109.

²⁾ Chem Zcitung 1889, S. 284.

(S. 505) überzeugeu kann. Die Oxydation der mit Chloroform ausgezogenen Verbindungen liefert neben Valeriansäure stets Buttersäure und auch Essigsäure etc. Da letztere von einer Äthylverbindung herrührt und Äthylalkohol nur in Form eines Esters z. B. als buttersaurer Äthyläther etc. in Chloroform löslich ist, so deutet das Auftreten von Buttersäure und Essigsäure in den Oxydationsprodukten nach Marquardt's Methode bezw. nach S. 510 auf einen Gehalt von Butylalkohol und buttersaurem Äthyläther etc. hin, welche beide für echten Cognak charakteristisch sind.

Echter Cognak darf keine Zuckercouleur enthalten, die gelbe Farbe muss vom Lagern in Fässern herrühren; ein nennenswerter Gehalt an Mineralstoffen (Kalk, Chloriden etc.) deutet auf einen Zusatz von Wasser.

Nach Niederstadt soll echter Cognak $0.016-0.025\,^{0}/_{0}$ Phosphorsäure enthalten, welche den Kunst-Cognaks fehlt; es ist aber nicht einzusehen, wie die Phosphorsäure in das Weindestillat gelangen soll; sie kann nur von etwaigem Weinzusatz herrühen.

Rocques¹) destilliert die fraglichen alkoholischen Getränke in der Weise, dass nur Tropfen für Tropfen übergehen und die Destillation $1^1/2$ Stunden währt. Er sammelt von 1/2—1 l 9 verschiedene Destillate à 50 ccm und prüft dieselben mit Rosanilinbisulfit, Anilinacetat, konzentrierter Schwefelsäure und ammoniakalischer Silberlösung.

Beim echten Cognak giebt das 3., 4., 5. und 6. Destillat mit konzentrierter Schwefelsäure eine Rosa-Färbung, welche beim Erhitzen rot und dann gelbbraun wird. Die beiden ersten Anteile des Destillats riechen nach Aldehyd, die 3 folgenden nur nach Alkohol. An Aldehyd und Furfurol soll der echte Cognak reicher als sonstige Branntweingemische sein. Das Bouquet soll sich im 6. und 7. Anteil des Destillats finden.

Der "Tresterbranntwein" wird durch Vergären der Weintrester und Destillation sowie durch Destillation der von Weinhefe erhaltenen Produkte gewonnen; er ist geringwertig und wird häufig dem Cognak beigemengt.

d) Rum. Derselbe wird durch Vergären von Zuckerrohrmelasse und Zuckerrohrrückständen gewonnen. Echter Original-Rum enthält zwischen 60—90 Volumprozente Alkohol. Meistens gelangt er mit Wasser verschnitten in den Handel. Dagegen lässt sich nichts einwenden, wenn er entsprechend billiger ist. Dagegen ist es unstatthaft, ein gleichzeitig mit Sprit verschnittenes Gemisch noch als "echten Rum" oder einfach als Rum zu bezeichnen. Freie Ameisensäure kann nicht mehr als charakteristisch für echten Rum angesehen werden.

Die Gelbfärbung darf ebenso wie bei Cognak nicht von Zuckercouleur herrühren.

e) Arrak. Für Arrak, welcher aus Reis und den Samen der Arekapalme unter Zusatz des Saftes vom Kokosnussbaum (Batavia-Arrak) gewonnen wird, giebt es noch geringere chemische Merkmale zur Unterscheidung. Echter Arrak ist fast farblos, hinterlässt nur geringen Rückstand und besitzt keine Schärfe.

Diese Getränke werden von dem geübten Praktiker durch Geruch und Geschmack mit grösserer Sicherheit unterschieden als durch die chemische Analyse.

Wer echte Original-Getränke dieser Art haben will, scheue angemessene Preise nicht und halte sich an durchaus zuverlässige Bezugsquellen.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, S. 531.

Essig.

Unter Essig versteht man ein durch die sogenannte Essiggärung aus alkoholischen Flüssigkeiten oder durch Verdünnung von Essigsprit mit Wasser gewonnenes Genuss- und Konservierungsmittel. 1)

Man unterscheidet je nach dem verwendeten Rohmaterial folgende Essigsorten: Branntweinessig (Spritessig, Essigsprit), Wein-, Obst-, Obstwein-, Bier-, Malz-, Stärkezucker- und Honigessig.

Man begegnet im Handel auch der Essigessenz (aus den Produkten der trocknen Destillation des Holzes hergestellt), sowie dem daraus durch Verdünnung gewonnenen Essig, der den ersteren Sorten gegenüber als "Kunstessig" aufzufassen ist.

Der Kräuteressig wird durch Ausziehen von Kräutern mit den Essigsorten gewonnen.

Als Verfälschungen des Essigs kommen vor:

Wasserzusatz, Mineralsäuren (als organische Säuren Oxalsäure, Weinsäure), scharf schmeckende Stoffe vegetabilischer Natur, ferner Vermischen gesuchter und teuerer Sorten, wie Weinessig mit Essigsprit oder Vertrieb des letzteren als Weinessig etc. Zum Färben können schädliche Farbstoffe verwendet werden.

Als zufällige Beimengungen sind zu nennen:

Giftige Metalle (Kupfer, Blei, Zink).

Als krankhafte Erscheinungen treten Pilzbildungen, das Kahmigwerden und sehr häufig in allen durch Gärung gewonnenen Essigsorten die sogenannten Essigälchen (Anguillula oxophila) auf.

Für die Untersuchung des Essigs ist etwa ¹/₃ Liter erforderlich, welches zweckmässig in einer mit Korkstöpsel verschlossenen Flasche versandt und aufbewahrt wird.

Die Bestandteile des Essigs sollen in Gewichtsprozenten ausgedrückt werden, d. h. es ist anzugeben, wie viel Gramm der einzelnen Bestandteile in 100 g Essig enthalten sind.

1. Bestimmung des specifischen Gewichts.

Wie üblich durch das Pyknometer oder die Westphal'sche Wage (vergl. S. 342). Die Bestimmung des specifischen Gewichts ist für die Beurteilung des Essigs von keinem Belang.

2. Bestimmung des Extrakts und der Mineralsteffe.

Durch Eindampfen von 100 ccm Essig, Trocknen bezw. Glühen des Rückstandes wie bei Spiritus und Wein.

Nur Obst-, Bier- und Weinessig enthalten nennenswerte Mengen Extrakt und Mineralstoffe; der Branntweinessig ist fast frei davon.

Die Mineralstoffe werden wie üblich auf Phosphorsäure, Kali und Kalk untersucht.

3. Bestimmung des Essigsäuregehaltes.

10 ccm Essig werden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und unter Zusatz von Phenolphtalein als Indikator mit Normalalkali (oder besser mit Normalanmoniak) in üblicher Weise titriert.

1 ccm Normalalkali — 0,060 g Essigsäurehydrat ($C_9H_4O_9$) oder — 0,051 g Essigsäureanhydrid. Oder 1 Gewichtsteil Schwefelsäure — 1,5 Gewichtsteile Essigsäurehydrat.

¹⁾ Bei diesem Kapitel sind die Verembarungen der vom Kaiserl. Gesundheitsamt einberufenen Kommission deutscher Nahrungsmittelehemiker berücksichtigt worden.

Essig. 519

Zur Umrechnung der auf solche Weise gefundenen Volumprozente auf Gewichtsprozente muss man das specifische Gewicht des Essigs kennen; ist dasselbe — s und die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Normalkali — n, so findet man bei Anwendung von 10 ccm Essig die Gewichtsprozente — p nach der Formel:

$$p = 0.6 \cdot \frac{n}{s}$$

oder man dividiert die für 100 ccm Essig gefundene Menge Essigsäurehydrat durch das specifische Gewicht des Essigs.

Bei stark gefärbten Essigen muss man die Titration nach der Tüpfelmethode mit Lackmus- (oder auch Kongo-¹) Papier ausführen. Auch kann man nach R. Fresenius, zumal wenn gleichzeitig einige empyreumatische Stoffe und freie Mineralsäuren vorhanden sind, abgemessene Mengen Essig, dessen specifisches Gewicht bekannt ist, mit Kalium- oder Natriumkarbonat oder Barytwasser neutralisieren, im Wasserbade unter Zusatz von Phosphorsäure und unter Einleiten von Wasserdampf destillieren, das Destillat in einer genügenden abgemessenen Menge Normalalkali auffangen und den Überschuss des letzteren zurücktitrieren.

Alex. Müller hat vorgeschlagen, bei stark gefärbten Essigen eine abgewogene Menge in einen Glaskolben mit doppelt durchbohrtem Pfropfen — durch dessen eine Öffnung eine Trichterröhre bis auf den Boden und durch dessen andere Öffnung ein knieförmiges gebogenes Ableitungsrohr zu einem vorgelegten Kühler führt —, zu bringen, reinste Salmiaklösung zuzugeben, alsdann zu erwärmen, indem man durch das Trichterrohr eine abgemessene Menge Normalalkali einfliessen lässt. Es wird eine dem letzteren bezw. der vorhandenen Menge Essigsäure äquivalente Menge Ammoniak frei, welche durch Titration des Destillats bestimmt werden kann.

Fernere Verfahren zur Bestimmung der Essigsäure bestehen darin, dass man in einem Kohlensäure-Bestimmungsapparat die Menge der von einer gewogenen Menge Essig aus Alkalikarbonaten ausgetriebenen Kohlensäure quantitativ feststellt und hieraus den Gehalt an Essigsäure berechnet (1 Gewichtsteil Kohlensäure 2,778 Gewichtsteile Essigsäurehydrat).

Oder man bringt eine abgewogene Menge von Calciumkarbonat mit einer gewogenen Menge Essig zusammen, erwärmt, filtriert und wägt den ungelöst gebliebenen Teil des Calciumkarbonats zurück (1 Gewichtsteil gelöstes Calciumkarbonat = 1,200 Gewichtsteile Essigsäurehydrat).

Das Otto'sche Acetometer ist eine kalibrierte Röhre, in welche man bis zu einem gewissen Teilstrich Lackmuslösung, sowie ein bestimmtes Volumen des zu prüfenden Essigs giebt, alsdann unter öfterem Umschütteln so viel Normalalkali zufliessen lässt, bis die rote Farbe eben in Blau übergeht. Dieses Verfahren hat aber kaum Vorzüge vor der gewöhnlichen Titrationsweise.

4. Bestimmung von Alkohol.

Zur Bestimmung des Alkohols, welcher durchweg nur in sehr geringen Mengen vorkommt, werden etwa 400 ccm Essig (von bekanntem specifischem Gewicht) nach genauer Neutralisation abdestilliert, bis das Destillat 200 ccm beträgt; letzteres unterwirft man nochmals der Destillation, sammelt 100 ccm Destillat, bestimmt hiervon das specifische Gewicht und liest den entsprechenden Alhoholgehalt aus der Tabelle von Hehner (Tabelle XVI am Schluss) etc. ab; die so gefundene Menge Alkohol muss durch 4 dividiert werden, um die in 400 ccm vorhandene Menge Alkohol zu erhalten etc.

¹⁾ Das Kongorot wird von der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin hergestellt.

Qualitativ prüft man auf Alkohol, indem man das Destillat mit einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkalium (1 Teil Jodkalium auf 5—6 Teile Wasser) versetzt, verdünnte Kalilauge zufügt, bis die braune Jodfarbe fast verschwunden ist, darauf kurze Zeit in heisses Wasser stellt und ruhig erkalten lässt; bei vorhandenem Alkohol bildet sich ein gelber krystallinischer Absatz von Jodoform.

5. Prüfung auf Aldehyd.

Hierauf prüft man das Destillat nach S. 509.

6. Prufung auf freie Mineralsäuren.

a) Qualitative Prüfung.

Man löst 0,1 g Methylviolett (und zwar B 2 No. 56 von der Farbenfabrik Bayer & Co. in Elberfeld) in 1 l Wasser und setzt zu 20—25 ccm Essig 4—5 Tropfen dieser Lösung zu. Bei Gegenwart von freien Mineralsäuren entsteht bei viel vorhandener Mineralsäure eine grüne Farbe, bei wenig vorhandener Mineralsäure eine blaue Färbung.

Einige Tropfen einer Lösung von Tropäolin 00 erzeugen alsdann sofort rote Wolken. Man soll auf diese Weise noch 0,1 0,05 % freie Mineralsäure erkennen können; nötigenfalls ist der Essig vorher zu konzentrieren.

Oder man digeriert nach Föhring den Essig mit einem Stückchen hydratischen Schwefelzinks: bei Anwesenheit von freien Mineralsäuren tritt Schwefelwasserstoffentwickelung auf. Diese Methode soll sich auch zur quantitativen Bestimmung eignen.

Wenn man 50—100 ccm unter Zusatz von etwas Stärke (0,01 g) auf ¹ 5 eindunstet, und dann Jodiösung zusetzt, so tritt bei Gegenwart von freier Mineralsäure (Schwefelsäure) keine Blaufärbung ein, weil die Stärke in Zucker übergeführt ist: tritt dagegen Blaufärbung ein, so ist keine freie Schwefelsäure anzunehmen.

A. Vogel verwendet für den Zweck Kaliumjodidstärkelösung, 1) welche sich durch geringe Mengen freier Schwefelsäure nicht bläut, wohl aber nach Hinzufügen von etwas Kaliumchlorat (Bildung von HCIO₂)). Man übergiesst daher etwas Kaliumchlorat mit dem zu prüfenden Essig, erwärmt und setzt obige Kaliumjodidstärkelösung zu; bei Anwesenheit von $0.2^{\circ}/_{0}$ Schwefelsäure tritt Blau- oder Violettfärbung ein.

Wenn man ferner Essig unter Zusatz von einigen Körnchen Zucker in einer weissen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so hinterbleibt bei Gegenwart von freier Schwefelsäure ein dunkelbrauner bis schwarzer Fleck. J. Nessler wendet mit Zuckerlösung getränkte Papierstreifen an, welche 24 Stunden in dem Essig hängen bleiben und welche bei Gegenwart von freier Schwefelsäure gebräunte Streifen nach dem Trocknen zeigen.

- b) Quantitative Bestimmung.
- α) Salzsäure Salpetersäure kommt wohl kaum vor —: 300—500 ccm Essig werden mit vorgelegtem Kühler destilliert und im Destillat die etwa vorhandene Salzsäure mit Silberlösung wie üblich quantitativ bestimmt.
 - β) Schwefelsäure (und Salzsäure). Nach A Hilger*) werden 20 ccm des

¹) Zur Bereitung derselben kocht man 3 g Kartoffelstärke mit 250 ccm Wasser,

fraglichen Essigs nach der Tüpfelmethode auf neutralem Lackmuspapier mit Normalalkali genau neutralisiert, die neutrale Flüssigkeit bis auf etwa den 10. Teil eingedampft, mit einigen Tropfen der obigen Methylviolettlösung versetzt, bis auf etwa 3—4 ccm mit Wasser verdünnt und heiss mit Normalschwefelsäure bis zum Farbenübergange, der sehr scharf eintritt, zersetzt. Die verbrauchte Menge Normalschwefelsäure wird vom verbrauchten Normalalkali abgezogen, der bleibende Rest an Normalalkali auf Schwefelsäure umgerechnet. Es kann auch in der Siedehitze, am besten in einer Porzellanschale gearbeitet werden.

Das Verfahren beruht darauf, dass das Natriumacetat bei 60—70° bezw. bei Siedehitze durch Schwefelsäure vollkommen zersetzt wird. 1 ccm Normalalkali = 0.049 g Schwefelsäure (H_oSO₄).

B. Kohnstein¹) schüttelt 100 ccm des fraglichen Essigs mit frisch ausgeglühtem Magnesiumoxyd, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert und filtriert. Vom Filtrat werden 25—50 ccm in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand bei nicht zu hoher Temperatur geglüht. Essigsaures Magnesium geht hierbei in unlösliches kohlensaures Magnesium über, während schwefelsaures und Chlor-Magnesium (herrührend von freier Schwefelsäure und Salzsäure) bestehen und löslich bleiben. Man löst daher in Wasser, filtriert und bestimmt im Filtrat nach Entfernung von etwa vorhandenem Kalk die Magnesia als Pyrophosphat, zieht von dieser Menge die ursprünglich im Essig vorhandene Magnesia ab und berechnet aus dem Rest die dieser Magnesia entsprechende Menge freie Schwefeloder Salzsäure.

M. Vizern²) macht gegen dieses Verfahren geltend, dass das kohlensaure Magnesium nicht unlöslich ist, und schlägt folgendes, allerdings sicherere Verfahren vor:

In etwa 50 ccm des fraglichen Essigs wird die Gesamtmenge Mineralsäure, also Schwefelsäure durch Fällen mit einer salzsauren Chlorbayum-Lösung, Salzsäure nach Neutralisieren mit Alkali und Wiederansäuren mit Salpetersäure durch Silberlösung wie üblich bestimmt. Wenn keine freien Säuren dieser Art vorhanden sind, so entstehen auf diese Weise nur schwache Trübungen. Darauf werden 50 ccm Essig in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht und im Glührückstande ebenfalls wie oben die vorhandene Menge Schwefel- oder Salzsäure bestimmt. Die Differenz zwischen der ersten und letzten Bestimmung giebt die Menge freie Säure, da diese durch Glühen des Rückstandes verflüchtigt werden.

Freie Salpetersäure kann ebenfalls nach S. 139 durch Bestimmung derselben im natürlichen Essig und im eingedampften und geglühten Rückstande ermittelt werden.

7. Fremde, freie organische Säuren.

Freie Weinsaure wird wie bei "Wein" (S. 580) bestimmt.

Etwa vorhandene Oxalsäure giebt sich durch Zusatz von Gipslösung zu erkennen und kann durch Filtrieren, Glühen und Wägen des Kalkes quantitativ bestimmt werden. (1 Teil CaO = 1,286 Teile Oxalsäure.)

8. Scharfe Pflanzenstoffe.

50 oder 100 ccm Essig werden mit Alkali oder kohlensaurem Alkali genau neutralisiert und eingedampft; der mit Wasser wieder aufgenommene Rückstand darf nicht scharf schmecken oder an Äther Bestandteile abgeben, welche einen

¹⁾ Dingler's polyt. Journal 1885, Bd. 256, S. 128.

²⁾ Chem. Zeitung 1886, Repertorium S. 83.

522 Essig.

scharfen Geschmack besitzen. Über den chemischen Nachweis von Bitterstoffen vergl. 514 und unter "Bier" S. 556.

9. Nachweis von Metallen.

Zum Nachweis von Metallen werden 200—500 ccm verdampft, der Rückstand bei farblosen, extraktarmen Sorten direkt mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und in die (event. filtrierte) Lösung Schwefelwasserstoff geleitet. Oder man äschert den Trockenrückstand unter Zusatz mit etwas Soda und Salpeter ein und verfährt zum Nachweis bezw. zur quantitativen Bestimmung der Metalle nach S. 44. Auf Kupfer kann auch bei farblosen Essigsorten wie bei Branntwein S. 515 geprüft werden.

10. Nachweis von Farbstoffen.

Für die Färbung des Essigs kommen dieselben Farbstoffe wie bei den Spirituosen bezw. dem Wein in Betracht und werden die Farbstoffe auch wie bei diesen nachgewiesen.

11. Nachweis von Konservierungsmitteln.

Dem Einmachessig werden mitunter zur Erhöhung der konservierenden Wirkung noch stärker wirkende Konservierungsmittel, vorwiegend Salicylsäure, zugesetzt. Dieselbe weist man nach Ausschütteln des Essigs mit Äther wie bei Milch S. 366 nach. Behufs Nachweises der Borsäure wird der Essig alkalisch gemacht, eingedampft, verascht und die Asche wie bei Milch S. 366 auf Borsäure geprüft. Den Formaldehyd kann man direkt im Essig, oder nach vorheriger Destillation wie bei Milch S. 367 nachweisen, wobei zu berücksichtigen ist, dass nach B. Farnsteiner¹) Essig, der keinen Zusatz von Formaldehyd erhalten hat, ebenfalls eine schwache Formaldehydreaktion geben kann.

12. Unterscheidung der einzelnen Essigsorten.

Die einzelnen Essigsorten lassen sich nur im unvermischten Zustande einigermassen unterscheiden.

Branntweinessig hat einen rein sauren Geschmack und hinterlässt nur wenig Abdampf- und Glührückstand — letzterer ist von neutraler oder schwach alkalischer Reaktion —.

Wein-, Bier- und Obstessig liefern dagegen mehr oder weniger Abdampfrückstand (0,25—1,50%) und eine alkalisch reagierende Asche mit mehr oder weniger Kali und Phosphorsäure.

Der Weinessig kann ferner an dem Gehalt von Glycerin, besonders aber an dem von Weinstein erkannt werden. Man verdampft zu dessen Bestimmung etwa $^{1}/_{2}$ l Essig auf 100 ccm ein, setzt nach dem Erkalten ein gleiches Volumen Alkohol zu und lässt eine Zeitlang stehen; der sich alsdann ausscheidende Weinstein wird gesammelt und wie unter "Wein" (S. 580) angegeben ist, bestimmt.

Mitunter enthalten die Weinessige auch freie Weinsäure, welche wie bei "Wein" (S. 580) bestimmt werden kann. Hierbei ist indes zu bemerken, dass dem Branntweinessig zuweilen Weinsäure zugesetzt wird.

Die Obst- (Äpfel- und Birnen-) Essige (Cideressig) lassen sich an ihrem Gehalt an freier Äpfelsäure erkennen. Man dampft eine grössere Menge des

¹⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel 1896 S. 54.

Essigs ein und fällt mit Bleiacetat, welches bei Gegenwart von Äpfelsäure einen weissen voluminösen Niederschlag bewirkt. Man kann denselben abfiltrieren, durch Schwefelwasserstoff zerlegen, das Filtrat von Schwefelblei zur Trockne verdampfen, mit Wasser aufnehmen, titrieren, um die Menge Äpfelsäure annähernd quantitativ zu erfahren, oder man erwärmt das von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat mit Calciumkarbonat, filtriert und weist das äpfelsaure Calcium mikroskopisch an seiner Krystallform nach.

Bier-, Malz- und Stärkezucker-Essig enthalten durchweg Dextrin, welches durch Vermischen mit gleichviel starkem Spiritus ausgeschieden werden kann.

O. Hehner¹) will an dem Phosphorsäuregehalt der Asche erkennen können, ob Bier- bezw. Malzessig vorliegt. Zunächst lässt sich annähernd der ursprüngliche Trockengehalt der Würze berechnen, indem man zu dem Trockensubstanzgehalt des Essigs die 1,5 fache Menge der gefundenen Essigsäure hinzurechnet — denn 120 Teile Essigsäure sind annähernd — 180 Teile Glykose — ; diese Menge ist natürlich zu gering, da bei der Essigbereitung sowohl Alkohol als Essigsäure verflüchtigt wird. Wenn man aber auf 100 % Trockensubstanz der ursprünglichen Malzwürze 0,7—0,8% labo Extraktgehalt des Essigs + die 1,5 fache Menge Essigsäure desselben) mehr als 0,7—0,8% oder mindestens diese Menge Phosphorsäure enthalten, was auch durch Untersuchung von 5 Sorten echter Malzessige bestätigt wurde. Essige, welche auf die vorstehend berechnete Menge Trockensubstanz weniger als 0,7% Phosphorsäure enthalten, können nach Hehner nicht mehr als Bier- bezw. Malzessige angesehen werden.

Das aus konzentrierter Essigsäure, der Essigesssenz, hergestellte Produkt bezw. Holzessig hat nur wenig Abdampfrückstand und Asche, kann auch kleine Mengen von Theerbestandteilen (Phenolen, brenzlichen Stoffen etc.) enthalten.

Für die Unterscheidung des Gärungsessigs von dem aus Essigsäure (Essigessenz bezw. Holzessig) hergestellten Produkt kann die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung mit herangezogen werden.

C. Anhaltspunkte zur Beurteilung des Essigs.

- 1. Speiseessig soll im allgemeinen 3,5—4,0 $^{0}/_{0}$, keinesfalls unter 3 $^{0}/_{0}$ Essigsäure (C₂H₄O₂) enthalten.
- 2. Derselbe soll klar und durchsichtig sein. Durch Essigälchen getrübter oder mit Pilzwucherungen bedeckter Essig ist zu beaustanden.

Speiseessig darf:

- 3. keine giftigen Metalle,
- 4. keine scharfschmeckenden Stoffe,
- 5. keine Theerbestandteile (Phenole oder brenzliche Stoffe),
- 6. keine freien Mineralsäuren enthalten.
- 7. Essig muss frei von Konservierungsmitteln sein, wenn nicht die Bezeichnung einen besonderen Hinweis auf solche enthält.

¹⁾ The Analyst., T. 16, p. 81.

Bier und dessen Rohstoffe.

I. Wasser.

Über die Untersuchung des Wassers vergl. weiter unten.

Was die Beurteilung eines Wassers für Brauereizwecke anbelangt, so muss dasselbe vor allem klar, hell und rein sein; bezüglich der anderen Stoffe gelten folgende Ansichten:

Ein Wasser mit viel organischen Stoffen liefert ein weniger haltbares Bier und befördert beim Einweichen der Gerste die Schimmelbildung; ein Wasser, welches Ammoniak, salpetrige Säure und Schwefelwasserstoff enthält, muss von jeglichem Gebrauch ausgeschlossen werden. Ein hartes, kalkreiches Wasser giebt eine geringere Zuckerausbeute aus dem Malz und liefert ein Bier von hartem Geschmack, erhöht aber die Haltbarkeit des Bieres; je weicher ein Wasser, um so stickstoffund aschereicher sind im allgemeinen die Würzen; mit zunehmender Härte nimmt nach Erhard der Stickstoffgehalt der Würzen regelmässig ab.

Zum Einweichen der Gerste hat ein hartes, kalkreiches Wasser gewisse Vorzüge, indem es weniger Stoffe (besonders weniger Phosphorsäure) löst, andererseits aber verlangsamt es den Weichprozess.

Gypshaltiges Wasser soll die Klärung der Würze befördern.

II. Gerste.

Die übliche chemische Untersuchung der Gerste hat für die Beurteilung derselben zu Brauereizwecken keine grosse Bedeutung. Man bestimmt nach den unter "Futterstoffe" (S. 195 ff.) angegebenen Methoden den Wasser-, Asche-, Phosphorsäure- und Proteingehalt, wohl auch den Gehalt an Stärkemehl; im allgemeinen gelten die proteinarmen und stärkereichen Gersten als geeigneter für Brauereizwecke, wie proteinreiche und stärkearme. Der günstigste Proteingehalt dürfte zwischen $8,5-10,0^{\,0}/_0$ liegen; Gerste mit über $11,5^{\,0}/_0$ Protein gilt nicht mehr als geeignet. Auch empfiehlt sich für Brauereigerste die Bestimmung des Gehalts an löslichen Stickstoffverbindungen, denn je mehr lösliches Eiweiss in der Gerste, desto grösser "scheint" das diastatische Vermögen des Malzes zu sein, das aus der Gerste erzeugt wurde.

Ebenso wichtig als diese Bestimmungen sind das sogenannte Hektolitergewicht, die Prüfung auf Keimfähigkeit, auf Reinheit von Schimmel und Pilzen und auf die äusseren Merkmale.

1. Unter Hektolitergewicht

versteht man das Gewicht eines Hektoliters Gerste.

Nach diesem wird in der Praxis vielfach der Wert einer Gerste beurteilt, obwohl ein gutes Verhalten in dieser Richtung nicht immer mit guten Eigenschaften

des daraus erzeugten Malzes zusammenfällt. Als niedriges Hektolitergewicht gilt 60-64 kg. als mittleres 64-66 kg. als hohes 66-71 kg und als höchstes 75 kg.

2. Die Prüfung auf Keimfähigkeit

geschieht nach dem weiter unten unter "Untersuchung von Sämereien" angegebenen Verfahren. Es mag hier noch daran erinnert werden, dass die schlechte Keimfähigkeit einer Gerste auch von einer Schwefelung derselben herrühren kann, welche bei stark gelben oder auch missfarbig gewordenen Gersten angewendet wird, um ihnen eine helle Farbe zu geben. Die Schwefelung kann, wie bei Hopfen S. 532 angegeben, nachgewiesen werden.

8. Die Prüfung auf Schimmel

führt man in der Weise aus, dass man ein etwa halb mit Wasser gefülltes Erlenmeyer-Kölbchen von etwa 200 ccm Inhalt, welches mit einem ziemlich festen Wattepfropfen verschlossen ist, erhitzt und das Wasser allmählich bis auf ca. 10 ccm einkocht. Durch diese Operation ist sowohl das Kölbchen als auch das darin enthaltene Wasser steril geworden. Nach dem Abkühlen giebt man so viel von der Gerste zu, dass diese gut befeuchtet ist. Man stellt dann das Kölbchen unter Verschliessen mit dem Baumwollepfropfen und Papier in einen auf 30—40° erwärmten Trockenschrank; tritt nach 1—2 Tagen deutliche Schimmelbildung ein, so dürfte die Gerste unbrauchbar sein (vergl. S. 233).

4. Schnittprobe.

Ebenfalls von Wichtigkeit ist die Beschaffenheit des Mehlkörpers der Gerste, ob derselbe mehlig, halbmehlig, halbspeckig, halbsplasig oder ganzspeckig, ganzglasig ist. Die Erfahrung nämlich hat gelehrt, dass das aus speckiger Gerste gewonnene Darrmalz eine harte Beschaffenheit besitzt, beim Maischprozesse sich schwer verarbeitet und eine verhältnismässig geringe Ausbeute giebt, auch dass man nur aus einer gleichmässigen Gerste ein gleichmässiges Malz erzielt. Um die Beschaffenheit des Mehlkörpers zu prüfen, muss eine Anzahl Körner mit einem scharfen Messer durchschnitten und das Verhältnis der mehligen, halbspeckigen und ganzspeckigen in Prozenten angegeben werden. Besser bedient man sich zum Durchschneiden des Farinatoms von Prinz in Karlsruhe.

Als Merkmale einer guten Braugerste gelten: frischer Strohgeruch, glänzendes Aussehen, sowie weisse Farbe — doch soll auf letztere nicht allzu grosser Wert gelegt werden, vergl. bezüglich Schwefelung unter Keimfähigkeit —, der Mangel an ausgewachsenen Körnern und Körnern mit braunen Spitzen, ferner das Fehlen von halben Körnern und Verunreinigungen — da solche Gersten leicht schimmelig sind, oder es bei der Keimung werden —; auch wird auf die Form der Gerste, ob sie kurz oder bauchig ist, viel Wert gelegt.

III. Malz.

Die Bestimmung des Wassers, Stickstoffs, Fettes, der Asche und darin Kali und Phosphorsäure erfolgt nach den allgemeinen für Futtermittel (S. 195—232) bezw. für Asche (S. 188) angegebenen Methoden; die Prüfung auf Schimmel wie vorstehend bei Gerste (No. 3 oder nach S. 233).

Für die Probenahme und Wasserbestimmung hat eine aus Brauerei-Sachverständigen bestehende Versammlung auf der "Intern. land- und forstwirtschaftlichen Ausstellung in Wien 1890" folgende Vereinbarungen getroffen:

1. Probenshme.

"Die Probe soll ein richtiges Durchschnittsmuster repräsentieren. Am geeignetsten ist es, den Malzhaufen umzuschaufeln, sodann an verschiedenen Stellen
Proben zu nehmen, die gut durchzumischen sind. Wenn diese Probenahme nicht
durchführbar ist, so kann ein Probestecher Verwendung finden. Unter keiner Bedingung geht es jedoch an, von der Oberfläche eines nicht umgeschaufelten Malzhaufens Proben zu nehmen. Die an verschiedenen Stellen genommenen Proben sind
durchzumischen und davon 500 g bezw. 1 l Malz zur Untersuchung einzusenden.
Zur Verpackung können dienen: trockne Pulvergläser mit glatt eingeschliffenem
Stöpsel, Pulvergläser mit dicht schliessender Metallverschraubung, dicht verlötete
oder verschraubte Blechbüchsen, trockne Glasflaschen mit Kork und Pergamentpapier
gedichtet. Bei der Einsendung ist anzugeben: Zweck der Untersuchung, Darrtemperatur und wenn möglich die Provenienz der Gerste, aus welcher das Malz
erzeugt wurde."

2. Bestimmung des hyproskogischen Wassers.

"Etwa 5 g Malzkörner werden zwischen Spangenuhrgläsern genau abgewogen, in einer entsprechenden Mühle verlustlos") geschrotet und das Malzpulver sodann getrocknet. Die Trocknung kann geschehen entweder in einem gut ventilierten Lufttrockenschrank bei 97—105°, oder besser im Trommelwasserbade bei gleichzeitigem Durchsaugen von Wasserstoff. Die Trocknung im Lufttrockenschranke soll höchstens 4 Stunden dauern, wobei nach je 2 Stunden gewogen wird.

Die Differenz zweier Proben darf 0,25% des Wassergehaltes nicht überschreiten. Im Trommelwasserbade ist bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen. Sehr feuchtes Malz ist bei niedriger Temperatur vorzutrocknen."

8. Extrakthestimmung.

Dieselbe wird nach der Proportionalitätsmethode unter Benutzung der Balling'schen Tabelle ausgeführt.

50 g fein gemahlenes Malz werden in ein gewogenes Becherglas, besser einen Becher von Metall von etwa 500 ccm Inhalt gefüllt, mit ca. 200 ccm destilliertem Wasser von 45° angerührt und bei dieser Temperatur genau ¹/2 Stunde lang digeriert, indem man das Gefäss in ein auf die selbe Temperatur gebrachtes Wasserbad (vergl. Fig. 173) setzt und mittelst eines Thermometers fast beständig umrührt

Sodann wird die Temperatur der Maische succesive, und zwar von Minute zu Minute um je 1° gesteigert, so dass sie nach Verlauf von einer halben Stunde auf 70° angelangt ist. Bei dieser Temperatur wird eine Stunde gemaischt.

Fig. 178. Apparat zur Ermittelung der Extraktausbeute aus dem Malz.

Die Verzuckerungszeit wird von dem Beginne des Erreichens der Maischtemperatur (70°) an gerechnet.

Die erste Jodprobe zur Feststellung der Verzuckerung wird nach 10 Minuten (von dem Zeitpunkte an gerechnet, in welchem die Maische die Temperatur von 70° erreicht hat) vorgenommen. Je nach dem Ausfall der Reaktion werden die weiteren Proben von 5 zu 5, oder bei langsam fortschreitender Verzuckerung von 10 zu 10 Minten wiederholt. Die Verzuckerung ist erst dann als vollendet zu betrachten, wenn die Jodreaktion bei dunklen Malzen nur mehr schwach rötlich oder bei lichten Malzen rein gelb erscheint. Die einzelnen Tüpfelproben dürfen nicht in die Maische zurückgespült werden.

Die aus dem Wasserbade herausgenommene Maische wird rasch auf $17^{\,0}$ abgekühlt und mit etwa 200 ccm kaltem Wasser versetzt.

Die Gesamtmaische wird sodann auf der Wage durch Zusatz von Wasser auf 450 g ergänzt, gut gemischt und durch ein Faltenfilter in eine trockne Flasche filtriert. Das Filter muss so gross sein, dass die ganze Maischmenge (Flüssigkeit samt den Trebern) auf einmal aufgegossen werden kann. Der Trichter ist während der Filtration bedeckt zu halten.

Der erste Ablauf von etwa 100 ccm wird auf das Filter zurückgebracht und erst in dem neuerlich erhaltenen Filtrate die Dichte bei 17,5° pyknometrisch bestimmt.

Dabei ist zu bemerken, dass das mit der Würze gefüllte Pyknometer (S. 342) ungefähr eine Stunde im Temperierbade bei 17,5° zu verbleiben hat und dass der Wasserwert des Pyknometers von Zeit zu Zeit kontrolliert werden soll.

Die Beschaffenheit der Maische in Bezug auf den sogenannten Bruch bleibt unberücksichtigt; der Geruch derselben wird charakterisiert; jedoch werden bestimmte Bezeichnungen hierfür nicht vorgeschrieben.

Die Filtrationsdauer wird nicht nach Minuten bestimmt, sondern nur angegeben, ob die Würze rasch oder langsam, klar oder trüb abläuft.

Die Extraktausbeute berechnet sich unter Benutzung der Balling'schen

a) für lufttrockenes Malz nach der Gleichung:

$$p = \frac{c}{100 - c} (w + 2 H);$$

b) für wasserfreies Malz:

$$p_1 = \frac{100 \text{ p}}{f},$$

worin bedeutet:

e = Extraktgehalt der Würze, z. B. = 9,35 ⁰/₀,

w = Wassergehalt des Malzes in Prozenten, z. B. = $4.35^{\circ}/_{\odot}$

H - das zur Herstellung der Würze zugesetzte Wasser (350 g),

 $f = Malztrockensubstanz, z. B. = 95,65 ^{0}/_{0}$.

Es ist alsdann Extraktausbeute des natürlichen Malzes:

$$p = \frac{9.35}{90.65} (4.65 + 700) = 72.68^{\circ}/_{\circ},$$

oder auf Trockensubstanz berechnet:

$$p_1 = \frac{100 \times 72,68}{95,65} = 75,96^{\circ}/_{0}.$$

Je rascher ein Malz verzuckert, desto besser, diastasereicher ist es; umgekehrt ist aber ein schlecht verzuckerndes Malz nicht immer ein unbrauchbares. Die meisten Malze verzuckern zwischen 15—45 Minuten. Das Optimum der Verzuckerungszeit ist nach Lintner 30, .nach Aubry 45 Minuten, schlecht verzuckernde

Malze brauchen eine Stunde und länger. Siehe auch weiter unter Bestimmung des Fermentativvermögens des Malzes S. 529.

Gute Malzsorten geben 74—82°/₀ Extraktausbeute der Malztrockensubstanz. Die Untersuchung von Farbmalz hat in der Weise zu geschehen, dass 25 g desselben mit 25 g Darrmalz von bekanntem Extraktgehalte gemaischt werden.

Wenugleich die so erhaltenen Resultate nicht mit der in der Praxis im grossen erzielten Ausbeute übereinstimmen, so lässt die Methode doch bei umsichtiger Ausführung nicht nur die Grösse der Extrakt-Ausbeute und damit den Wert des Malzes erkennen, sondern liefert dem Brauer auch Anhaltspunkte, wie er beim Einmaischen zu verfahren hat, ob er sehr langsam und vorsichtig die Temperatur der Maische erhöhen muss, oder ob er rascher damit vorgehen darf.

4. Maltosebestimmung.

Die in vorstehender Weise erhaltene Würze benutzt man auch zur Bestimmung der Maltose. 25 ccm der Würze werden auf 200 ccm verdünnt, von dieser etwa $1,0-0,6\,^0/_0$ igen Maltoselösung 25 ccm mit 50 ccm Fehling'scher Lösung nach Fr. Soxhlet 4 Minuten gekocht und weiter nach S. 213 behandelt.

Die dem gewogenen Kupfer entsprechende Maltosemenge ersieht man aus Tabelle V am Schluss.

Letztere bezieht sich auf 100 ccm der Würze; dividiert man noch mit dem specifischen Gewicht der Würze, so erhält man die Menge Maltose, welche in 100 g der Würze enthalten ist.

Also
$$M = \frac{4 \times n \times x}{S}$$
,

wenn M die Maltose in 100 g Würze, n die Verdünnung der Würze, also hier 25 auf 200 ccm d. h. n = 8 fache Verdünnung, x = die dem Kupfer entsprechende Maltosemenge, S das specifische Gewicht der Würze ist.

Die Maltose soll nach den Beschlüssen obiger Verhandlungen von Brauerei-Sachverständigen nur gewichtsanalytisch und nicht titrimetrisch nach Reischauer bestimmt werden.

Aus der Tabelle von Balling No. XII oder Schultze-Ostermann No. XIV am Schluss ersieht man, wie viel Gramm Extrakt in 100 g Würze von bestimmtem specifischen Gewicht enthalten sind, und daraus lässt sich weiter berechnen, wie viel Maltose im Extrakt der Würze ist. Man berechnet die Menge Maltose in 100 g (Würze-) Extrakt und giebt an: In 100 g Würze-Extrakt sind m Gramm Zucker (Maltose).

Ferner stellt man das Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker (Z:NZ) in der Würze fest. Aus obigen Berechnungen weiss man die Menge Extrakt und die Menge Zucker (Maltose) in 100 g Würze.

Nichtzucker (NZ) ist dann gleich Extrakt (e) — Zucker (M). Die Formel M (= Z): NZ = 1: x giebt dann das Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker an.

5. Bestimmung der Säure.

100 g feingeschrotetes Malz werden mit 500 ccm säurefreiem Alkohol von 20 Vol.- $^0/_0$ übergossen und unter öfterem Umrühren 4 Stunden lang (ein mehr schadet nicht!) stehen gelassen. Darauf wird filtriert und 100 ccm des Filtrats mit $^1/_{10}$ Normal- (Kali- oder Natron-) Lauge titriert, 1 ccm der Lauge entsprechen 0,009 g Milchsäure.

Gute Malze geben $0.2-0.5^{\circ}/_{0}$ Säure als Milchsäure berechnet.

6. Farbentiefe der aus Malz dargestellten Würze.

Man vergleicht die Farbe von 100 ccm Würze mit einer ebenso tiefen und dicken Schicht von 100 ccm Wasser, welchem man nach und nach je 0,1 ccm einer ¹/₁₀ Normal-Jodlösung zusetzt, bis diese Mischung die Farbentiefe der fraglichen Würze erreicht hat.

(Nach Leyser verwendet man zweckmässig einen Brausepulverbecher, ein Glas, dessen Inneres durch eine Glaswand in 2 Hälften geteilt ist.)

Die Farbentiefe wird einfach durch die Anzahl der verbrauchten ccm $^{1}/_{10}$ Normal-Jodlösung ausgedrückt.

7. Die Schnittprobe

wird in derselben Weise ausgeführt wie bei der Gerste.

8. Bestimmung der diastatischen Kraft (des Fermentativvermögens) des Malzes.

Man bereitet zu dem Zweck nach Lintner eine Normalstärkelösung, indem man reinste Kartoffelstärke mit so viel 7,5 % jeger Salzsäure übergiesst und mischt, dass die Säure über der Stärke steht; man lässt 7 Tage bei gewöhnlicher Temperatur und 3 Tage bei 40 % stehen; nach dieser Zeit hat die Stärke die Fähigkeit, Kleister zu bilden, verloren. Die so behandelte Stärke wird durch Dekantation so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis blaues Lackmuspapier keine sauere Reaktion mehr giebt, das Wasser möglichst abgesogen und die Stärke an der Luft getrocknet. Dieselbe löst sich jetzt leicht und klar in Wasser; ein schwaches Opalisieren der Lösung thut ihrer Verwendbarkeit keinen Abbruch.

Man löst 2 g dieser Stärke in 100 ccm Wasser (Normalstärkelösung); ferner zieht man 25 g Malz (Darrmalz fein gemahlen, Grünmalz sorgfältig zerquetscht) 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 500 ccm Wasser aus und filtriert. Bei Grünmalz verdünnt man zweckmässig das Filtrat mit der doppelten, bei sehr diastasereichem Malz sogar mit der dreifachen Menge Wasser.

Man giebt je 10 ccm der Normalstärkelösung in 10 Reagierröhrchen, welche sich in einem zweckentsprechenden Halter (am besten Reischauer'schen Stern) befinden, lässt der Reihe nach 0,1, 0,2, 0,3 bis zu 1,0 ccm Malzlösung zufliessen, schüttelt gut durch und lässt bei Zimmertemperatur 1 Stunde lang die Diastase einwirken. Darauf giebt man in jedes Röhrchen 5 ccm Fehling'sche Lösung, schüttelt wieder gut durch, setzt den Halter mit den 10 Röhrchen 10 Minuten in kochendes Wasser und verfährt nach S. 212 weiter.

Die diastatische Kraft oder das Fermentativvermögen eines Malzauszuges wird =100 gesetzt, wenn 0,1 ccm eines Extraktes aus 25 g Malz mit 500 ccm Wasser und 10 ccm obiger Stärkelösung unter den vorstehenden Bedingungen 5 ccm Fehling'sche Lösung reduzieren; bei 0,2 ccm ist das Fermentativvermögen dann =50, bei 0,4 =25, bei 0,6 =16,6 etc.; dasselbe wird auf Malztrockensubstanz berechnet und beträgt z. B. für

gutes Grünmalz bis zu . 80 bayrisches Darrmalz . . 15—20 lichtes Darrmalz . . . 25—30.

IV. Hopfen.

Die chemische Untersuchung des Hopfens erstreckt sich meist nur auf die Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Hopfenmehl, Hopfenharz und auf die Prüfung etwaiger Schwefelung des Hopfens.

1. Den Wassergehalt

bestimmt man nicht durch Trocknen bei 100°, sondern durch Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure. 3—5 g Hopfen werden in einem Trockengläschen abgewogen und in einen mit Tubus und dichtem Hahn, sowie mit frischer konzentrierter Schwefelsäure versehenen Exsikkator gestellt, aus dem man mittelst Wasserstrahlpumpe die Luft aussaugt. Der nach eingetretener Gewichtskonstanz entstandene Gewichtsverlust giebt die Wassermenge an. Der Gehalt an Wasser soll 10 bis höchstens 17°/0 betragen.

2. Die von Wasser befreite Substanz

kann wie üblich zur Aschebestimmung verwendet werden; die Asche soll nicht mehr als $6-10^{\circ}/_{0}$ ausmachen.

8. Gerbstoffgehalt.

- 10 g Hopfen werden 2 Stunden mit Wasser gekocht, abfiltriert, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat auf 1 l verdünnt. In 20 ccm wird die Gerbsäure mit ammoniakalischer Zinkacetatlösung im Überschuss ausgefällt und auf ²/₃ des Volumens eingedampft. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit warmem Wasser ausgewaschen, sodann in verdünnter Schwefelsäure (1: 4 [Vol.] Wasser) gelöst und mit Kaliumpermanganat der Gehalt an Gerbsäure bestimmt. Zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäure nach der von Neubauer verbesserten Methode von Löwenthal sind erforderlich:
- a) eine Lösung von Indigokarmin; 30 g reinster teigförmiger Indigokarmin werden in 1 l Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat auf 70° erwärmt, um die Lösung haltbarer zu machen;
 - b) eine Lösung von übermangansaurem Kalium, 2 g pro 1 l Wasser;
 - c) eine Lösung von chemisch reinem Tannin, 0,2 g in 100 ccm.

Titerstellung: 20 ccm der Indigokarminlösung werden in einem Becherglase mit 10 ccm verdünnter Schwefelsänre (1 Teil konzentrierter Schwefelsäure und 4 Teile Wasser) versetzt und mit Wasser bis zu ⁸/₄ l verdünnt. Man stellt das Becherglas auf weisses Papier und lässt tropfenweise von der Chamäleonlösung zufliessen, bis die blaue Indigolösung in ein glänzendes Goldgelb übergegangen ist; die Färbung der Lösung wird hierbei zuerst nach und nach dunkelgrün, dann hellgrün, bis schliesslich eine grüngelbe Nuance auftritt, welche der nächste Tropfen der Chamäleonlösung in eine goldgelbe verwandelt.

Nach Feststellung der Beziehung zwischen Indigokarmin und Chamäleonlösung ermittelt man die zwischen letzterer und der Tanninlösung von obigem Gehalt. 20 ccm der Indigolösung und 10 ccm Tanninlösung werden unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und Wasser zu ⁸/₄ l verdünnt und darauf genau wie vorhin titriert. Von den verbrauchten ccm der Chamäleonlösung zieht man die ab, welche die Indigolösung allein zur Entfärbung bedurfte, und findet so die Chamäleonmenge, welche 10 ccm Tanninlösung — 0,02 g Tannin zur Zerstörung verlangen.

Zweckmässig ist hierbei, dass die 20 ccm Indigolösung eine gleiche Anzahl oder besser noch einige ccm der Chamäleonlösung mehr verlangen, als die 10 ccm Tanninlösung.

Der Hopfen soll 2-6% Gerbsäure enthalten.

- Ed. Kokokosinski¹) hat folgendes Verfahren vorgeschlagen:
- · 10 g ganzer Dolden werden gekocht und das Volumen auf 500 ccm gebracht. Da der Hopfen, wenn er der Haltbarkeit wegen geschwefelt wurde, schweflige Säure enthält,

¹⁾ Chem. Centralbl. 1891, Bd. 1, S. 377.

so werden zum Wasser, welches zur Bereitung des Auszuges kalt angesetzt wird, einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, welches die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt, aber auf Jod keine Einwirkung äussert. Der wässerige Auszug wird vollständig filtriert. Die zur Bestimmung erforderlichen Reagentien sind: 1. eine normale Sodalösung; 2. Normalschwefelsäure; 3. 1/50 normale Jodlösung; 4. 4/50 normale Lösung von unterschwefligsaurem Natrium (9,920 g im Liter); 5. eine Lösung von reinem Tannin (aus Galläpfeln), welche in 100 ccm 0,05 g Gerbstoff enthält; 6. eine frisch bereitete Stärkelösung. Man nimmt 3 Fläschchen, welche ungefähr 100 ccm Inhalt haben. In das erste füllt man 10 ccm Wasser, in das zweite 10 ccm Lösung der Galläpfelgerbsäure, in das dritte 10 ccm des Hopfenauszuges. Hierauf giebt man in die drei Fläschchen je 4 ccm der normalen Sodalösung und unmittelbar darauf 20 ccm der $^{1}/_{50}$ normalen Jodlösung. Wenn man aus dem zweiten und dritten Fläschchen je einen Tropfen auf die nämliche Stelle eines Streifens von Kleisterpapier bringt, muss eine stark violette Färbung entstehen. Wäre dies nicht der Fall, so müsste man in die drei Fläschchen so lange gleiche Mengen von Jod geben, bis dieses im Überschusse vorhanden ist. Das Jod lässt man 5 Minuten lang einwirken und giesst dann, um die Flüssigkeit zu neutralisieren und das überschüssige Jod zu binden, zuerst 4 ccm Normalschwefelsäure und dann 10 ccm der 4/50 normalen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium in jedes Fläschchen. Unmittelbar darauf setzt man zu dem Inhalte eines jeden Fläschchens einige Tropfen Stärkelösung und sodann aus einer Bürette Jodlösung, und zwar so viel zu jedem Fläschchen, bis Blaufärbung eintritt. Die verbrauchte Menge Jodlösung wird notiert. Die Menge der Jodlösung (E), welche auf diese Weise in das erste Fläschchen mit destilliertem Wasser gegeben worden ist, giebt an, wie viel Jod durch die Soda, das Licht, die Stärke und durch den Unterschied der ungleichen Stärke der beiden Lösungen von Jod und unterschwefligsaurem Natrium gebunden wird. Die zum zweiten Fläschchen gegebene Menge der Jodlösung (t) entspricht demjenigen Anteile, welcher für das erste Fläschchen erforderlich war, und demjenigen Anteile, welcher durch 0,005 g Galläpfelsäure aufgenommen wird. Wenn man daher von der Anzahl der zum zweiten Fläschchen zugesetzten com Jodlösung diejenige des ersten abzieht, so erhält man die Menge der Jodlösung, welche durch 0,005 g Galläpfelsäure absorbiert wird. Demnach stellt $\frac{\mathbf{t} - \mathbf{E}}{5}$ die Menge Jodlösung vor, welche von 1 mg Gerbsäure gebunden wird. Sobald dieser Wert gefunden ist, kann man berechnen, wie viele mg Tannin der Jodlösung entsprechen, welche zum dritten Fläschchen, welches den Hopfenauszug enthält, gegeben worden ist. Man hat von der Anzahl der ccm Jodlösung (h), welche in das dritte Fläschchen gebracht worden ist, nur die Menge (E), welche für das erste Fläschchen nötig war, zu subtrahieren, um die Anzahl ccm (h - E) der von der Hopfengerbsäure gebundenen Wird diese Differenz durch $\frac{t-E}{5}$ dividiert, so erhält man die Jodlösung zu erhalten. Anzahl mg Tannin, welche in 10 ccm Hopfenauszug enthalten sind. Bei dieser Methode vermeidet man die Fehler, welche infolge der Bindung von Jod durch Alkali oder durch Lichtwirkung entstehen.

4. Alkoholauszug.

10 g Hopfen werden am Rückflusskühler 12 Stunden mit 150 ccm $85^{\circ}/_{0}$ igem Alkohol gekocht, abfiltriert und nochmals 12 Stunden mit $85^{\circ}/_{0}$ igem Alkohol gekocht. Die vereinten Auszüge werden eingedampft, bei 100° getrocknet und gewogen; der Alkoholauszug schwankt zwischen $18-45^{\circ}/_{0}$.

5. Der Harzgehalt

wird aus der Differenz des Wasser- und Alkoholauszuges berechnet; er soll 10 bis $18^{0}/_{0}$ betragen.

6. Hopfenmehl (Lupulin).

Etwa 100 Hopfendolden von 10—20 g Gewicht werden nach dem Trocknen über einem Haarsieb mit 0,5 mm weiten Löchern mittelst einer Pincette — nicht mit den Fingern — zerpflückt und die einzelnen Teile (Deckblätter, Fruchtspindel und Stiele) auf schwarzes Glanzpapier abgesiebt; darauf sammelt man die einzelnen Teile für sich, wägt sie einzeln, addiert die Gewichte und berechnet darnach den Prozentsatz an den einzelnen Bestandteilen. Nach Fr. Haberlandt schwankt bei verschiedenen untersuchten Hopfensorten der Gehalt an:

Hopfenmehl von				$7,92-15,70^{\circ}/_{0}$
Spindeln und Stengeln von				8,50—17,54 ,,
Dolden- (Deck-) Blättern .				69,79—78,36 "
reifen Früchten von				0,02— 7,80

7. Zur Prüfung auf Schwefelung

werden etwa 10 g Hopfen mit so viel destilliertem Wasser befeuchtet und angerührt, dass das Wasser noch über dem Hopfen steht, und dann etwa 1 Stunde unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Den dadurch gewonnenen Auszug giebt man in ein Kölbchen, fügt einige Stückchen granuliertes, absolut schwefelfreies Zinksowie einige Tropfen einer 20% igen reinen Salzsäure hinzu, so dass Wasserstoffentwickelung auftritt, und weist den durch etwa vorhandene schweflige Säure gebildeten Schwefelwasserstoff in geeigneter Weise mittelst eines Papierstreifens nach, den man mit einer alkalischen Bleizuckerlösung an einigen Stellen betupft hat. Auftretende Bräunung oder Schwärzung zeigen das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff an. Es ist zweckmässig, nebenher einen Kontrollversuch ohne Hopfenauszug zu machen.

8. Wertschätzung des Hopfens.

Hierzu können dienen:

a) Form, Grösse und Farbe der Hopfendolden.

Die Dolden guten Hopfens sollen geschlossen und mehr oder weniger eiförmig, nicht kugelförmig sein; edler Hopfen hat nur mässig grosse Dolden. Als erwünschte Grösse gilt: 25—30 mm Länge und 15—20 mm Breite an den breitesten Stellen.

- b) Die Farbe der Dolden soll eine hellgelbgrüne, glänzende sein; eine hellgrüne Färbung deutet auf Unreife. Überreifer Hopfen ist rot (stangenroter H.) gefärbt. Auch durch Lagern nimmt der Hopfen eine stetig stärkere rote Färbung an, verliert den seidenartigen Glanz und nimmt einen unangenehmen, trimethylaminartigen, faulig-käsigen Geruch an. Durch Schwefeln wird dann der Hopfen wieder lichter gefärbt. Die schwarze Färbung ("Schwärze" oder "Russ" etc.) wird durch einen Pilz, Fumago salicina, hervorgerufen.
- c) Die Doldenblätter sollen weich, dünn und dünnrippig sein, etwa $75\,^\circ_0$ der Hopfenzapfen ausmachen, Rippen etwa $10-11\,^\circ_0$ derselben.
- d) Das Hopfenmehl der Dolden, der wichtigste Bestandteil des Hopfens, soll von hellgelber Farbe sein, die Drüsen unter dem Mikroskop citronengelb, vollglänzend; mehlarme Hopfen werden "leicht", mehlreiche "schwer" genannt. Der Gehalt an Hopfenmehl schwankt zwischen 8—16%.
- e) Der Geruch des Hopfens soll stark aromatisch, fast betäubend, der Geschmack rein und angenehm bitter sein. Ordinärer Hopfen riecht scharf, oft an Knoblauch erinnernd.
- f) Feine Hopfensorten haben keine oder nur verkümmerte Früchte; Früchte in den Dolden deuten auf einen ordinären Hopfen.

Würze.

V. Würze.

Die Würze wird im allgemeinen wie Malz bezw. Bier untersucht.

1. Extraktgehalt.

Derselbe wird in der Praxis entweder durch Ballings Saccharometer oder auch durch Bestimmung des specifischen Gewichts mit der Westphal'schen Wage oder im Pyknometer (vergl. S. 342) und Aufsuchen des dem specifischem Gewicht entsprechenden Extraktgehaltes in der Balling'schen Extrakttabelle (vergl. Tabelle XII am Schluss) oder nach der Tabelle Schultze-Ostermann (No. XIV am Schluss) ermittelt.

Auf diese Weise wird jedoch nur annähernd der Extraktgehalt gefunden, wie er für rein praktische Zwecke einigermassen genügt.

Für genaue Untersuchungen soll nach N. Riiber¹) und H. Ellion²) der Extraktgehalt im luftverdünnten Raum bei etwa 97° ermittelt werden, zu welchem Zweck man etwa 10 g Würze wie bei Zuckersäften (S. 454) abwägt.

Die Extrakttabelle von Schultze-Ostermann ist nach Trockensubstanzbestimmungen in der Würze bei 70—75° im Wasserbade unter gewöhnlichem Luftdruck berechnet, bei welcher die Maltose nicht alles Wasser verliert. Aus dem Grunde giebt diese Tabelle nicht den wirklichen Trockensubstanzgehalt an. H. Ellion hat daher (l. c.) eine neue Tabelle berechnet, welche den dem specifischen Gewicht entsprechenden wirklichen Trockensubstanzgehalt angiebt, und deren Werte entsprechend niedriger sind, als die in der Tabelle von Schultze-Ostermann.

2. Maltose.

50 ccm Würze werden zu 500 ccm verdünnt, hiervon 25 ccm mit Fehlingscher Lösung 4 Minuten gekocht, das ausgeschiedene Kupferoxydul durch ein Asbestfilter filtriert und als Kupfer gewogen. Über die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge Maltose vergl. Tabelle V am Schluss.

Will man die Maltose titrimetrisch bestimmen, so verfährt man nach S. 211.

8. Dextrin.

25—30 ccm Würze werden auf 200 ccm verdünnt, mit 20 ccm Salzsäure von 1,1285 specifischem Gewicht versetzt und 3 Stunden in einem kochenden Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten wird mit Natronlauge neutralisiert, auf 500 ccm aufgefüllt und hiervon 25 ccm zur Bestimmung der Dextrose nach S. 213 verwendet.

Um hieraus die Menge Dextrin zu finden, muss man die gefundene Menge Maltose durch Multiplikation mit $^{20}/_{19}$ oder 1,052 erst auf Dextrose reduzieren, diese Menge von der Gesamtdextrose abziehen und den Rest mit 0,9 multiplizieren. Angenommen, es sind $14\,^{0}/_{0}$ Extrakt, $8,5\,^{0}/_{0}$ Maltose und $13,0\,^{0}/_{0}$ Dextrose gefunden, so ist die Dextrinmenge —

$$[13,0 - (8,5 \times 1,052)] \ 0,9 = 3,65 \, {}^{0}/_{0}.$$

4. Stickstoffsubstans.

20 ccm Würze werden in dem für die N-Bestimmungen gewählten Kolben im Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedunstet, dann tropfenweise — um

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 314.

²) Ebendort 1890, S. 291.

ein plötzliches Aufblähen zu vermeiden — mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure etc. versetzt, erst mit kleiner, zuletzt mit starker Flamme bis zur Entfärbung erwärmt und nach Kjeldahl (S. 133) weiter behandelt.

5. Saure.

 $20~\rm ccm$ Würze werden mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge nach der Tüpfelmethode titriert, indem man erst annähernd neutralisiert und dann unter jedesmaligem Zusatz von $0,2~\rm ccm$ einen Tropfen auf neutrales Lackmuspapier bringt und so lange fortfährt, bis der rote Ring um den Tropfen verschwindet.

Die Säuremenge wird auf Milchsäure berechnet; $^{1}/_{10}$ Normallauge — 0,009 g Milchsäure.

6. Asche.

25 ccm Würze werden in einer geräumigen Platinschale zur Trockne eingedampft, darauf mit ganz kleiner Flamme verkohlt, die Kohle leicht zerdrückt und zum vollständigen Weissbrennen nach S. 187 verfahren.

7. Farbentiefe.

Siehe vorstehend bei Malz, S. 529, No. 6.

VI. Hefe.

In Anbetracht des grossen Einflusses, den Hefe auf die Beschaffenheit des Bieres, namentlich auf dessen Geschmack und Haltbarkeit auszuüben vermag, ist es von Wichtigkeit, die Methoden kennen zu lernen, nach welchen ein Gemisch von verschiedenen Hefesorten analysiert und beurteilt werden kann.

1. Princip der Methode.

Durch die Untersuchungen Hansen's ist festgestellt, dass es unter den Hefen ebenso bestimmte Arten giebt, wie unter anderen Gattungen pflanzlicher Lebewesen. und dass diese Arten durch Abänderung der Lebensbedingungen (wie Temperatur und Nährmedium) wohl einer vorübergehenden Umbildung fähig sind, nicht aber einer bleibenden, dass z. B. nicht, wie man früher annahm, durch Temperaturerhöhung Unterhefe dauernd in Oberhefe verwandelt werden könne. Hansen hat mehrere Hefearten reingezüchtet, namentlich auch von den sogenannten wilden Hefearten mehrere, so dass es möglich war, deren Verhalten zu den verschiedenen Lebensbedingungen zu studieren und darauf eine Methode zu gründen, nach welcher die sogenannten wilden Hefearten als solche bestimmt erkannt und somit eine Hefe überhaupt analysiert werden kann. Das sichere Unterscheidungsmerkmal ist von Hansen in der Askosporenbildung erkannt worden, und darnach hat er 6 verschiedene Saccharomyces-Arten bezw. -Rassen gekennzeichnet, welche in den verschiedenen Gärungserscheinungen und den verschieden gearteten Bieren, welche sie erzeugen. sehr gut charakterisiert sind. Die Hefen vermögen sich nämlich nicht nur durch Sprossung zu vermehren, sondern auch durch Sporen, indem sich bei besonders lebenskräftigen Zellen das Protoplasma nach verschiedenen einleitenden Prozessen in mehrere Partien teilt, welche sich mit einer Membran umgeben und so in der Mutterzelle wie in einem Schlauche (Ascus) bleiben, bis die Haut derselben resorbiert wird.

Die Askosporenbildungen der verschiedenen Hefearten erhellen aus folgenden Abbildungen:

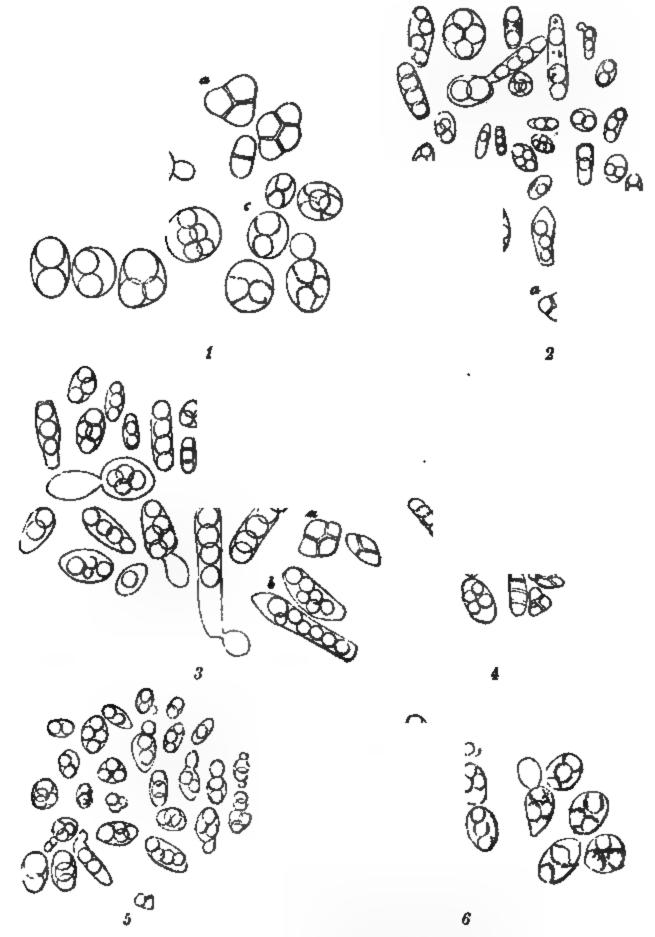


Fig. 174. Askosporenbildende Saccharomyceten.

1. Sacch. cerevisiae I, 2. Sacch. Pastorianus II, 5. Sacch. Pastorianus III, 5. Sacch. ellipsoideus I, 6. Sacch. ellipsoideus II. — a Zellen mit Scheidewandbildung, b Zellen mit grösserer Zahl von Sporen als normal, c Zellen mit deutlichen Anlagen zu Sporen (nach Hansen).

Die Bedingungen, unter welchen die Askosporenbildung erfolgt, sind: Aufzucht von sehr kräftigen Hefezellen, sodann Entziehung der Nahrung bei Feuchtigkeit

und Wärme. Namentlich der Grad der letzteren ist auf die Zeit, binnen welcher die Sporenbildung erfolgt, von grossem Einfluss, und unterscheiden sich hierin die verschiedenen Arten und Rassen so wesentlich, dass auf diesem Umstand die Unterscheidung derselben möglich ist.

Namentlich unterscheidet sich hierin die eigentliche in den Brauereien kultivierte Hefenart Saccharomyces cerevisiae mit ihren verschiedenen Rassen wesentlich von den sogenannten "wilden" Hefearten, welche den Geschmack und die Klärfähigkeit der Biere beeinträchtigen, insofern, als sie unter denselben Bedingungen und bei derselben Temperatur viel später Askosporen bildet wie die sog. wilden Hefearten. In einem Gemisch von Hefen können sonach bei einem gleichen Untersuchungsmodus bei einer bestimmten, längere Zeit gleichmässig eingehaltenen Temperatur nach einer bestimmten Zeit die wilden Hefearten an der Bildung von Askosporen erkannt und von der gleichzeitig vorhandenen, noch keine Sporen enthaltenden Unterhefe unterschieden und das gegenseitige ungefähre Verhältnis festgestellt werden.

2. Ausführung der Methode.

Soll Stellhese einer Brauerei untersucht werden, so muss die Übersendung in einem sterilisierten Gesass oder Papier geschehen. Man sterilisiert ein Gesass oder eine Düte von Filtrierpapier sowie ein dazu passendes Couvert durch 3 stündiges Erhitzen auf 150° und übersendet beides in einem zweiten Couvert der betressenden Brauerei. In die Düte wird mittelst eines reinen, wenn möglich über einem Lampencylinder oder einem Spirituslämpchen vorher sterilisierten Lössels rasch eine Probe der zu untersuchenden Hese gegeben, wobei die Düte die Flüssigkeit schnell aufsaugt. Diese giebt man nun in das sterilisierte Couvert und beides wieder in ein zweites Couvert.

Soll Bier auf Hefetrübung untersucht werden, so giesst man nach gehörigem Umschütteln der Probe einen Teil desselben in ein Spitzglas und deckt dasselbe mittelst eines gut schliessenden Deckels zu. Nach etwa 12—24 Stunden untersucht man zunächst den entstandenen Bodensatz mikroskopisch und giebt, wenn dieser verschieden geformte Hefen enthält, den Rest in ein kleines Erlenmeyer-Kölbchen, welches sterilisierte Würze enthält und mittelst eines gut schliessenden Wattepfropfens verschlossen ist.

Dieses mit der zu untersuchenden Hefe versetzte Gärkölbehen bringt man dann in den Thermostaten bei 25° und lässt es 24 Stunden stehen, während welcher Zeit die Würze in lebhafte Gärung kommt und die Hefezellen kräftig heranwachsen.

Die Entziehung der Nahrung und damit die Bildung der Askosporen erfolgt nun in der Weise, dass man die aus der Würze gewonnene Hefe in dünner Schicht auf Gipsblöckchen ausbreitet und diese in Glasdosen mit Einhaltung der nötigen Feuchtigkeit und Temperatur (25 °) 30—35 Stunden sich selbst überlässt. Die hierzu ausersehenen Gipsblöckchen werden vorher durch Abschaben von Staub etc. gereinigt, dann sterilisiert, indem man sie mehrmals durch die Gasflamme zieht, wobei sie nicht zu stark erhitzt werden dürfen, da sie sonst leicht springen, oder mit Wasser befeuchtet krystallinisch werden und so die Sporenbildung verzögern oder verhindern. Die so sterilisierten Blöcke kommen in eine ebenfalls sterilisierte Glasdose.

Vorteilhafter ist es, die Gipsblöcke samt der Glasdose bezw. in dieser gleichzeitig durch Erhitzen auf 150 ° zu sterilisieren. Sodann giebt man auf den Boden der Glasdose etwas sterilisiertes Wasser, lässt dasselbe von den Gipsblöcken auf-

Hefe. 537

saugen und fügt, nachdem sich dieselben vollgesogen haben, noch etwas Wasser zu, so dass dasselbe etwa 2-3 mm hoch in der Dose steht. Nun giesst man von der in dem Gärkölbchen am Boden abgesetzten Hefe die Würze bis auf ca. 10 ccm vorsichtig ab, so dass die Hefe nicht aufsteigt, und nimmt mit einem sterilisierten (Hasstab von der in der zurückgebliebenen Würze durch Schütteln aufgeschwemmten und verteilten Hefe einen Tropfen heraus und streicht ihn in 1-3 Strichen auf Da es von ausserordentlichem Einfluss auf die Sporendem Gipsblocke aus. entwickelung ist, dass die Schicht der Hefemenge nicht zu dick aufgetragen wird, und andererseits eine zu dünne Schicht das Aufsuchen der Hefezellen erschwert, so ist auf die Menge der aufzulegenden Schicht grosse Sorgfalt zu legen; das günstigste Mengenverhältnis ist getroffen, wenn die Streifen seideglänzend erscheinen. Hat man 1 oder 2 Blöckchen mit derselben Hefe bestrichen, so giebt man die geschlossene Glasdose in den Thermostaten bei 25°, lässt sie dort 30-35 Stunden stehen und untersucht nun wiederholt Proben unter dem Mikroskop. Finden sich nach dieser Zeit bereits Hefen mit Sporen vor, so sind wilde Hefen (Saccharomyces Pastorianus etc.) vorhanden: ist dies nicht der Fall, so bringt man die Gipsblöckchen wieder in den Thermostaten zurück und prüft nach einigen Stunden wieder.

Nach Versuchen von Hansen und H. Will¹) kann man die Entwickelung und Trennung dadurch wesentlich erleichtern, dass man das Hefengemisch in einer Lösung von $10^{\circ}/_{\circ}$ Saccharose und $4^{\circ}/_{\circ}$ Weinsäure oder in einer gesättigten Lösung von Saccharose (Sirupus simplex) züchtet. Hierdurch wird die Brauereihefe in 1—2 Tagen so geschwächt, dass sie sich in Bierwürze nicht mehr rasch vermehren kann, während die wilde Hefe kaum angegriffen wird.

Für gewöhnlich genügt es, in einer Hefe oder einem Bier das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von wilder Hefe zu konstatieren. Will man die Arten selbst feststellen, so müssen Reinkulturen der verschiedenen Hefearten hergestellt werden, deren Reinheit selbst wieder durch Sporenentwickelung geprüft werden muss.

Unter den von Hansen bis jetzt rein gezüchteten und beschriebenen Hefearten seien folgende hier wiedergegeben:²)

a) Saccharomyces cerevisiae I. (Fig. 175.) Dieselbe ist eine obergärige Hefe, welche in Würze gezüchtet, in ihren Bodensatzformen wesentlich aus grossen, runden oder ovalen Zellen besteht. In die Länge gestreckte Zellen treten unter diesen Verhältnissen nicht auf.

Diese Hefenart wie ebenso Saccharemyces Pastorianus I, II, III und Saccharemyces ellipsoideus I und II entwickeln alle Invertin, indem sie die Saccharose zu Invertzucker umwandeln



Fig. 175. Saccharomyces cerevisiae I. (Bodensatzform nach Hansen.)

b) Saccharomyces Pastorianus I (Fig. 176, S. 538). Diese zur Klasse der untergärigen Hefen gehörende Art entwickelt in Würze und zwar in ihren Bodensatzformen vorwiegend gestreckte, wurstförmige, auch grosse und kleine, ovale und runde Zellen. Dieselbe kommt in der Luft der Gärungsräume vor und verleiht dem Bier einen unangenehmen bitteren Geschmack.

¹⁾ Vierteljahresschr. über Chemie der Nahrungs- und Genussmittel etc. 1893, S. 36.

²⁾ Vergl. A. Jögersen, Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie. Berlin 1890.

c) Saccharomyces Pastorianus II (Fig. 177) ist schwach obergärig; in Würze gezüchtet zeigen die Bodensatzformen vorwiegend gestreckte, wurstförmige, auch grosse und kleine, runde Zellen. In Hefewassergelatine geben Stichkulturen dieser Art bei 150 nach 16 Tagen Vegetationen mit ziemlich glatten Rändern, wodurch diese Hefe sich von der nächstfolgenden unterscheidet.

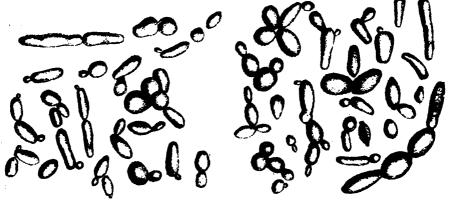


Fig. 176. Sacoharomyces Pastorianus I. (Bodensatzform nach Hansen.)

Fig. 177. Saccharomyces Pastorianus II. (Bodensatzform nach Hansen.)

Es findet sich Saccharomyces Pastorianus II auch häufig in der Luft der Brauereien, scheint jedoch keinen schädigenden Einfluss auf das Bier auszuüben.

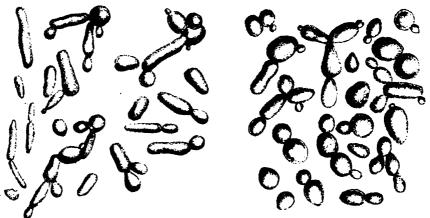


Fig. 178. Saccharomyces Pastorianus III. (Bodensatzform nach Hansen.)

Fig. 179. Saccharomyces ellipsoideus I. (Bodensatzform nach Hansen.)

d) Saccharomyces Pastorianus III (Fig. 178) ist obergärig, entwickelt wie Saccharomyces Pastorianus II in Würze vorwiegend gestreckte, wurstförmige, auch grosse und kleine, ovale und runde Zellen, unterscheidet sich aber von jener Art in der Stichkultur, indem sich dieselbe in Hefewassergelatine bei 15° nach 16 Tagen zu Vegetationen mit deutlich haarigen Rändern entwickelt.

Es wird dieser Art eine biertrübende Wirkung zugeschrieben.

e) Saccharomyces ellipsoideus I (Fig. 179) findet sich vorwiegend auf der Oberfläche reifer Weinbeeren.

Untergärig; in der Würze entstehen in dem Bodensatz vorwiegend ovale und runde Zellen, während wurstförmige Individuen selten sind.

In Würzegelatine (Bierwürze mit $5^1/{}_2^0/{}_0$ Gelatine) zeigt die Stichkultur dieser Art bei 25° im Gegensatz von anderen ähnlichen Arten im Verlauf von 11 bis 14 Tagen eine eigentümliche netzförmige Struktur, woran sie schon mit unbe-

f) Saccharomyces ellipsoideus II (Fig. 180) ist untergärig; die Bodensatzformen der Würze bestehen wie die der vorigen Art vorwiegend aus ovalen und runden Zellen; wurstförmige Individuen sind seiten.

Es gehört diese Art zu den biertrübenden Hefen.

g) Die in der Brauerei Alt-Carlsberg in Kopenhagen angestellten Versuche und Beobachtungen mit verschiedenen rein gezüchteten Unterhefen haben gezeigt, in welch hohem Grade das Gärprodukt von den Arten der Hefe abhängig ist.



Fig. 180. Saccharomyces ellipsoideus II. (Bodensatzform nach Hansen).

Es gelangen in genannter Brauerei die hier zur Abbildung gebrachten beiden Rassen No. I und No. II zur Verwendung.

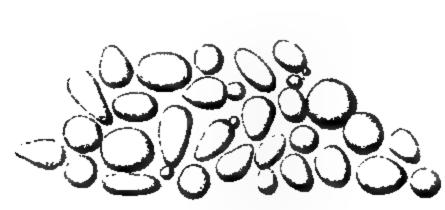


Fig 181. Carlsberger Unterhefe No. I, nach Hansens Zeichnung.

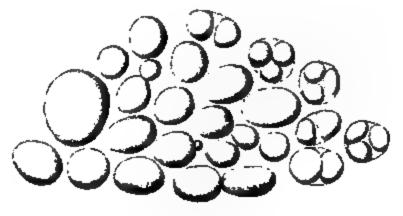


Fig. 182. Carlaberger Unterhefe No. II; einige Zelien mit Sporen, nach Hansens Zeichnung.

Schon unter dem Mikroskop gewahrt man deutliche Unterschiede, indem die Rasse I meist aus länglichen Zellen besteht, unter denen sich nicht selten kleine zugespitzte Individuen mit körnigem Inhalt befinden. Wird diese mit Wasser gewaschene Hefe kurze Zeit unter Eis gebracht, so bemerkt man, dass sämtliche Zellen sehr schnell einen körnigen Inhalt erhalten, und wenn man sie mehrere Tage in der angegebenen Weise aufbewahrt, so nimmt die Zahl der toten Zellen sehr schnell zu.

Die Zellen der Rasse No. II sind unter normalen Verhältnissen kurz oval und fast kugelig.

In der Gipskultur entwickelt die Rasse II ihre Sporen viel schneller und reichlicher als Rasse No. 1.

Bei der Gärung unterscheiden sich die beiden Hefen insofern, als No. II feste hohe Kräusen und eine dicht zusammenhängende Decke bildet, ferner eine verhält-

nismässig schnelle Klärung bewirkt, während No. I mit Entwicklung niedriger Kräusen eine langsamere Klärung zur Folge hat.

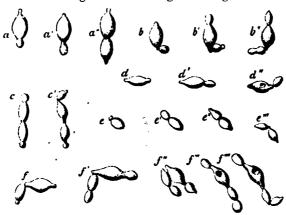


Fig. 183. Sacharomyces apiculatus nach Hansen.

a—a" Entwicklung einer neuen Zelle durch Sprossung im Verlauf von 3½ Stunden. b—b" Sprossung einer Zelle nach 2 entgegengesetzten Richtungen. c Eine Zellenreihe, c' dieselbe

¾ Stunden später. d—d' Entwickelung in 1½ Stunde, e—e" in 2½ Stunden, f—f" in 3 Stunden. In e—f sieht man, dass die ovalen Zellen zuerst einen Spross he en und erst dann die typische Citronenform annehmen.

h) Saccharomyces apiculatus (Fig. 183) tritt in reichlicher Menge in der Weinhefe und in belgischen selbstgärenden Biere auf; sie findet sich stets auf reifen. süssen, saftreichen Früchten wie den Weinbeeren. Stachelbeeren etc. Diese Hefe vermag kein Invertin auszuscheiden und Maltose nicht zu vergären, infolgedessen sie in einem Malzauszuge nur eine sehr schwache Gärung bis zu 10/0 Alkohol hervorbringt.

In einem Tropfen Nährflüssigkeit, unter dem Mikroskop beobachtet, sieht man den Pilz in den eigentümlich citronen-

förmigen Formen, wie sie Fig. 183 darstellt.

8. Reinzucht der Hefe.

Das grössere, namentlich in praktischer Beziehung bedeutungsvollste Verdienst Hansens ist es, dass er Methoden gefunden hat, bestimmte Hefenarten absolut rein und in grossen Mengen zu züchten.

Es ist bekannt, dass die Brauereien häufig mit der Hefe, dem sogen. "Zeug", wechseln müssen, sei es, dass die eigene Hefe Verunreinigungen aufgenommen hat oder degeneriert ist. Sie beziehen die Hefe nun wieder von anderen Brauereien, geben sehr viel Geld dafür aus und sind dabei immer im Ungewissen, ob die gekaufte Hefe auch wirklich etwas wert ist oder nicht; die einzige Garantie, welche ihnen geboten ist, ist der gute Ruf der betreffenden Brauerei. Durch die Benutzung rein gezüchteter Hefe dagegen sichert sich der Brauer ein bestimmtes Ergebnis und einen rationellen Betrieb, er schützt sich gegen Krankheiten im Bier, welche oft grosse Geldverluste verursachen, er erhält Hefe, welche im Handel wegen ihrer Reinheit höher bezahlt wird, als die gewöhnliche unreine, und erzielt diese Vorteile ohne besonders grosse Ausgaben.

In vielen grossen Brauereien sind Versuche mit den von Hansen rein gezüchteten Hefen gemacht worden und sie haben damit ausserordentlich günstige Resultate erzielt. Die damit erzeugten Biere zeigten überall trotz der verschieden gearteten Würzen einen bestimmten Charakter und einen bestimmten Geschmack, der allerdings nicht immer mit dem ortsüblichen zusammenfiel, welcher Umstand manche Brauereien veranlasste, von einer definitiven Einführung abzusehen. Ebensogut aber wie die von Hansen gezüchteten Hefen lassen sich auch andere Hefenrassen rein züchten, und da sich die Charaktere einer Hefenrasse als konstant erwiesen haben, so kann mittelst des Hansen'schen Verfahrens durch Versuche die

Hefe. 541

für jede Brauerei für irgend welche gegebenen Verhältnisse passendste und geeignetste Hefe rein gezüchtet werden. Eine kleine Portion solcher für den Betrieb einer bestimmten Brauerei geeigneter Hefe gut sufbewahrt, giebt für später das Material zur Neuzüchtung grösserer Mengen, sobald eine verwendete Hefe im Verlaufe des Betriebs verunreinigt oder degeneriert ist.

Aber nicht nur für die Bierbrauerei, sondern auch für die Spiritus- und Presshefefabrikation werden die Resultate der Hansen'schen Arbeiten von grossem Einfluss sein, indem es auch in diesen Gewerben von Interesse sein muss, Hefen mit ganz bestimmten Eigenschaften rein zu züchten.

Die Methode der Darstellung grösserer Mengen reiner Hefe besteht in folgendem:

Man nimmt zunächst eine Durchschnittsprobe der Hefe, welche man kultivieren will, aus dem Gärbottich, und zwar aus der Oberfläche der Würze, wenn sich eben eine schwache Schaumdecke gebildet hat, d. h. also am Anfange der Hauptgärung. Man erhält so nicht nur die gewünschte Art in schon ziemlich reinem Zustande, sondern auch junge und kräftige Zellen. Von dieser Durchschnittsprobe bringt man einen Teil in einen Kolben mit sterilisierter Würze, in welcher die Hefe bei einer Temperatur von etwa 25-30° alsbald eine kräftige Gärung hervorruft. Ist diese eingetreten, so giesst man die Würze ab und benutzt den Bodensatz zur eigentlichen Reinkultur.

Zu dieser gebraucht man zunächst 2 Chamberland'sche Kölbchen von ca. 30 ccm Inhalt. Diese Kölbchen haben die in Fig. 184 angegebene Form und

sind oben mit einer eingeschliffenen Glaskappe versehen, deren dünnes Rohr mit sterilisierter Baumwolle verstopft Sie enthalten die Nährflüssigkeit, nämlich 5% ige Würzegelatine, d. h. gehopfte Würze mit 5% Gelatine versetzt, natürlich in sterilisiertem Zustande. Bevor man diese Kölbchen impft, giebt man einen Teil des oben genannten Bodensatzes in ein solches Kölbchen mit sterilisiertem Wasser, bis dieses leicht getrübt ist, schüttelt durch, damit sich die Zellen gleichmässig verteilen, und nimmt dann mit einem Glasstäbchen Proben heraus, um sie unter dem Mikroskop durchzumustern und so die Menge der im Wasser verteilten Zellen einigermassen schätzen zu können. Sodann macht man die Gelatine in dem Chamberland'schen Kölbehen durch Erwärmen auf ca. 30° flüssig (die Tempe-Chamberland'scher Kolben. ratur von 35° darf nicht überschritten werden) und impft



dieselbe mittelst eines sterilisierten Platindrahtes, den man in die wässerige Aufschlämmung getaucht hat. Enthält die wässerige Mischung wenig Zellen, so taucht man den Platindraht tief in die Gelatine, im anderen Falle nicht sehr weit (etwa 2 mm weit) ein. Nachdem man die so geimpfte Gelatine durchgemischt hat, ohne dabei Schaum zu bilden, werden aus derselben 2 Proben mittelst sterilisierten Glasstäbehens herausgenommen, auf einen Objektträger gebracht und unter dem Mikroskop nochmals nachgesehen, dass nicht zu viel Hefezellen in einem Tropfen sind, damit bei der nachfolgenden Kultur in der feuchten Kammer die einzelnen Zellen genügend Platz haben, sich zu Kolonieen auszubilden. Sollten zu wenig Zellen im Tropfen sein, so muss man mittelst des Platindrahtes aus der wässerigen Aufschlämmung noch mehr hinzufügen, andernfalls noch Gelatine in das Kölbehen geben, um die Masse zu verdünnen. Hat man das richtige Mass getroffen, so beginnt man mit der Kultur in der feuchten Kammer. Letztere besteht aus einem Objektträger, auf

welchem ein Glasring aufgekittet ist. In den dadurch gebildeten Raum bringt man etwas sterilisiertes Wasser; der Glasring dient dazu, ein Deckgläschen, auf dessen untere Seite ein Tropfen obiger geimpfter Gelatine gebracht worden ist, zu tragen, auf welche Weise das Eintrocknen der Gelatine verhindert wird. Das Deckgläschen trägt zur leichteren Bestimmung und Wiederauffindung des Ortes, an dem sich Hefezellen befinden, eine Einteilung in Quadrate mit Numerierung eingeätzt. Mehrere solcher Deckgläschen werden, mit der Gravierung nach oben gekehrt, nebeneinander gelegt, auf jedes ein kleiner Tropfen Gelatine gegeben und dann sämtliche. mit einer Glasglocke bedeckt, liegen gelassen, bis die Gelatine erstarrt ist, worauf jedes mit der Gelatineseite nach unten auf den mit Vaselin bestrichenen Ring einer feuchten Kammer aufgelegt und durch Aufdrücken vor Luftzutritt abgeschlossen wird. In einer solchen feuchten Kammer kann demnach mit Ausschluss der Gefahr einer Infektion die Entwickelung einer Hefezelle zu einer Kolonie unter dem Mikroskop fortdauernd beobachtet werden, und hat man mehrere solcher Kulturen in der feuchten Kammer angelegt, von denen jede nur einige wenige Hefezellen enthält, so erhält man eine Anzahl Reinkulturen, und zwar zumeist von derjenigen Hefe, welche man durch die vorhergehenden Operationen zur Reinzucht ausgewählt hat, einige wenige mögen anderen Hefearten angehören. Die Art der ausgesuchten oder im Wachstum verfolgten Kolonieen lässt sich übrigens durch die quadratische Einteilung auf dem Deckgläschen genau bestimmen, so dass man die Kolonie einer fixierten Hefezelle immer wieder finden kann.

Will man eine solche aus einer einzigen Zelle entstandene Kolonie zur Massenzucht verwenden, so bedarf man hierzu zunächst mehrerer sogenannter Pasteur'scher Kolben (Fig. 185). Dieselben sind von nebenstehender Form, etwa halb mit gehopfter Würze gefüllt und zusammen mit dieser sterilisiert. Das seitliche Rohr a dient zum Einfüllen und Einführen des Impfmaterials und ist mit einem Kautschukschlauch und dareingestecktem Glasstopfen verschlossen. Der lange, umgebogene Hals dient zur Luftzufuhr und ist an seinem Ende mit einem Asbest-pfropfen verschlossen.

Fig. 185. Pasteur'sches Kölbehen. Wenn die Reinkultur nur einer Art der in der feuchten Kammer gezüchteten Kolonieen angelegt werden soll, so wendet man 4 –5 solcher Kolben an. Diese Anzahl ist notwendig, um des Erfolges der

folgenden Impfung sicher zu sein. Letztere geschieht in folgender Weise: Die betreffenden Kolonieen, welche man weiter züchten will, markiert man zunächst dadurch, dass man mittelst eines kleinen Pinsels und etwas weisser Farbe einen Riug herumzieht. Sodann hebt man das Deckglas von seinem Glasringe ab, legt es umgekehrt auf eine schwarze Unterlage, sticht mittelst eines sterilisierten Platindrahtes von etwa 1½ cm Länge und ½ mm Dicke, den man mit einer Pincette gefasst und durch die Flamme gezogen hat, in die Kolonie und wirft den Platindraht durch die seitliche Röhre a in das Pasteur'sche Gärkölbehen. Dasselbe wird darauf so weit geneigt, dass die Flüssigkeit nur eben nicht aus der Röhre a berausläuft, die Flüssigkeit einigemale mit der Flamme umspült und dann der Kautschukschlauch wieder darüber gezogen. Statt der Pasteur'schen Gärkölbehen kann man sich ebenso gut Erlenmeyer'scher Kölbehen bedienen, welche man mit

ħ,

einem Wattepfropf und einigen Lagen Filtrierpapier verschliesst; natürlich muss auch dieser Verschluss sterilisiert sein.

Nach etwa 2 Tagen ist die Gärung in den Kölbchen in vollem Gange und hat sich schon eine ziemlich grosse Menge Hefe gebildet, die sich nach kaum einer Woche in reichlicher Menge am Boden ansetzt, worauf sie durch Umschwenken vom Boden gelöst und die ganze Menge in den im Gärkeller befindlichen, grossen etwa $1^{1}/_{2}$ hl fassenden Reinzuchtapparat gegeben wird.

Letzterer Apparat (Fig. 186) besteht aus 3 Hauptteilen und den sie verbindenden Leitungsröhren: 1. der Abteilung für das Lüften, also aus der Luftpumpe a und dem Luftbehälter B, 2. dem Gärcylinder C und 3. dem Würzecylinder D. Die Pumpe A wird mit

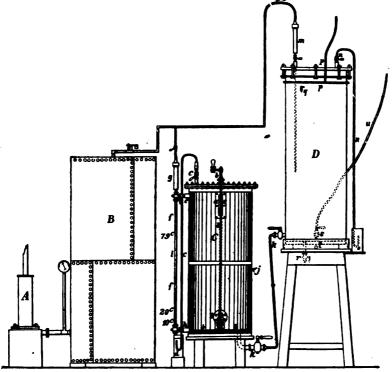


Fig. 186. Apparat zur kontinuierlichen Massenzucht von Hefe.

Maschinenkraft getrieben und nimmt die Luft durch ein Vorfilter auf. Der Luftbehälter B ist mit einem Manometer und einem Sicherheitsventil versehen und wird mit Luft bis zu einer Spannung von 1—4 Atmosphären versehen. B ist mit C und D durch Leitungsrohre verbunden, wobei die zugeführte Luft durch die Filter g und m — Metallkapseln, die eine festgepackte Säule Baumwolle einschliessen — filtriert und sterilisiert wird. Das Filter g trägt nach unten als Verlängerung das Glasrohr f, welches mittelst der Hähne e und h mit dem Gärcylinder C in Verbindung steht. Der Deckel von C ist von Hahn und Rohr e durchbrochen, welches letztere nach unten geführt ist und in einem Gefäss d mit Wasser endigt. Ausserdem enthält C noch ein Rührwerk b. Die Verbinduag zwischen C und D ist durch die Hähne und Röhre k hergestellt. Das Filter m trägt eine Röhre, welche bis etwa in die Mitte des Cylinders D reicht, nach unten geschlossen ist und seitliche Öffnungen hat. Das Rohr n entspricht dem Rohr e bei C. Die Röhre u und der Hahn s dienen zur Zuleitung der Würze, der Hahn q als Überlauf, der Hahn r als Ablanf.

Der Kranz p besteht aus Röhren, aus welchen man kaltes Wasser über die Wandung des Cylinders D rieseln lassen kann. Das Übrige ist aus der Zeichnung ersichtlich. Die nähere Beschreibung siehe in "Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindustrie. Von Dr. E. Chr. Hansen, oder Jörgensen: die Organismen der Gährungsindustrie."

Der Apparat muss dicht schliessen und vor dem Gebrauch sterilisiert werden. Letzteres geschieht dadurch, dass man die Dampfleitung mit den Hähnen k des Gärungsund des Würzecylinders verbindet und so eine halbe Stunde lang Dampf hindurchleitet. der nicht nur aus den Röhren c und n. sondern auch durch die verschiedenen Ventile der beiden Cylinder zur Ausströmung gelangen soll. Die Filter g und m werden inzwischen in einem Trockenschrank bei etwa 1500 sterilisiert, dann, kurz bevor man die Sterilisierung der Cylinder mittelst Dampf beendigt hat, auf ihre Röhren geschraubt, die Dampfleitung abgestellt und die Hähne geschlossen. Die Hähne mit den Filtern dagegen werden geöffnet, so dass die Luft, welche bei der Abkühlung der Cylinder aus dem auf 1-2 Atmosphären gehaltenen Luftbehälter B nachströmt, nun durch die sterilisierten Filter streichen muss. Bei D wird nach der Sterilisierung zugleich auch der Hahn s geöffnet und die Zuleitung der eben gekochten Würze bewerkstelligt. Ist der Cylinder D gefüllt, so fliesst der Überschuss aus dem Hahn q und die Zuleitung kann geschlossen werden. Nachdem die Würze zuerst langsam, schliesslich mit Zuhilfenahme des Kaltwasser-Berieselungsapparates auf ca. 110 abgekühlt ist, wird sie durch k in den Gärungscylinder C übergeführt und zwar zunächst nur bis wenig unter das seitlich angebrachte Rohr i. durch welches von einem der oben beschriebenen Glaskolben aus die Zuführung der rein gezüchteten Hefe geschieht. Nun wird der Cylinder C vollständig mit Würze gefüllt und die Hefe mittelst des Rührapparates gut verteilt. Nach etwa 10 Tagen schon kann die neugebildete Hefe herausgenommen werden. Man lässt durch den Hahn l das überstehende Bier ablaufen, giebt von D durch k etwas Würze nach, rührt um und lässt nun die verdünnte Hefe durch l in eine reine Wanne bis zur Marke 10c ablaufen; darauf lässt man nochmals Würze zustiessen, rührt wieder um und erhält so nochmals eine grössere Menge verdünnter Hefe. Der bis zur Marke 10c zurückbehaltene Rest dient zu einer neuen Zucht.

Das Rohr j am Gärungscylinder kann, da es mit Gummischlauch und Glassohr sowie mit einer Klemme versehen ist, auch dazu dienen, um die Kultur in dem Cylinder auf seine Reinheit zu prüfen.

4. Prüfung der Hefe auf Gärkraft.

Um in Gärungsgewerben, dann auch in Bäckereien, einen Anhaltspunkt für den Gebrauchswert einer Hefe zu gewinnen, bestimmt man deren Gär- oder Triebkraft. d. h. ihre Kraft, die aus der Stärke gebildeten Zuckerarten zu zersetzen. Als Massstab benutzt man die Menge Kohlensäure, welche aus einer bestimmten Menge Zucker gebildet wird.

Es sind hierfür zwei Methoden ausgearbeitet: die eine von Meissl, nach welcher die Kohlensäure gewogen, die andere von Hayduck, nach welcher die Kohlensäure volumetrisch bestimmt wird. Erstere Methode verdient nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen den Vorzug.

a) Methode von Meissl. 400 g Rohrzuckerraffinade, 25 g saures phosphorsaures Ammon (NH₄. H₂. PO₄) und 25 g saures phosphorsaures Kalium (KH₂PO₄) werden fein zerrieben und innig gemengt. Von diesem Gemenge giebt man 4,5 g in ein Erlenmeyer-Kölbchen (A Fig. 187) von 70—80 ccm Inhalt, welches in einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen ein bis auf den Boden reichendes, am oberen Ende mit Kautschukstöpsel b verschlossenes Röhrchen a und ein kleines Chlorcalciumrohr c oder ein sogenanntes Gärventil mit etwas Schwefelsäure trägt. Das im Kölbchen befindliche Zuckergemisch wird sodann mit 50 ccm eines eigens hergestellten gipshaltigen Wassers gelöst. Letzteres stellt man her, indem man 30 Teile einer gesättigten Gipslösung mit 70 Teilen destilliertem, luftgesättigtem Wasser ver-

dünnt. Die Sättigung mit Luft geschieht zu dem Zweck, Fehlerquellen zu vermeiden, welche dadurch entstehen könnten, dass das angewendete destillierte Wasser bald mehr, bald weniger Luft enthält. Man führt sie aus, indem man das Wasser

in halbvollen Flaschen schüttelt oder Luft durchleitet. In die so hergestellte Lösung bringt man genau 1 g Hefe und verdieselbe durch teilt Schwenken und Zerdrücken mittelst eines Glasstabes soweit, dass keine Klümpchen mehr erkennbar sind, sondern eine gleichmässige Aufschlämmung hergestellt ist. Darauf wird das Kölbchen samt Inhalt und dem Kautschukstöpsel b gewogen, in Wasser oder einen von 800 Thermostaten gestellt und 6 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Nach Ablaufdieser

Fig. 187. Gärkolben.

Zeit nimmt man das Kölbchen heraus, kühlt es rasch ab, nimmt den Kautschukstöpsel b weg, saugt Luft durch, um die Kohlensäure völlig auszutreiben, und wägt das Kölbchen samt Zubehör abermals. Der Gewichtsverlust giebt die Menge Kohlensäure an, welche durch Vergärung des Zuckers entstanden ist und ausgetrieben wurde.

Um die Triebkraft einer Hefe mit der einer anderen vergleichen zu können, nimmt Meissl eine Normalhefe an, unter der er Hefe versteht, welche unter den gleichen Bedingungen wie oben 1,75 g Kohlensäure entwickelt. Die Triebkraft dieser Hefe gleich 100 gesetzt, findet man durch die Proportion 1,75: n = 100: x die Triebkraft der Hefe, welche n g Kohlensäure entwickelt, in Prozenten der Triebkraft einer Normalhefe.

Gute Presshefe giebt 75-85% Gärkraft.

b) Methode von Hayduck. Zu dieser Methode verwendet man einen Apparat (Fig. 188, S. 546), der dem Dumas'schen Apparat zur Stickstoffbestimmung bezw. dem Scheibler'schen Kohlensäure-Bestimmungsapparat ähnlich ist und im wesentlichen aus einem in com eingeteilten Messrohr von 500 com Inhalt besteht.

Vorerst werden 40 g Rohrzucker in 400 ccm Wasser gelöst, sodann 10 g der zu untersuchenden Hefe abgewogen, in eine Schale gegeben und mittelst eines Pistills mit einer kleinen Menge der obigen Zuckerlösung zerrieben, bis keine Klümpchen mehr wahrnehmbar sind. Diese Aufschlämmung giebt man in eine Flasche von 1 länhalt, spült die Schale noch ein paar mal mit der Zuckerlösung nach und giesst zuletzt die ganze Zuckerlösung in die Flasche. Der Inhalt wird umgeschüttelt und die Flasche offen in ein Wasserbad von 30 gestellt, in welchem sie 1 Stunde lang stehen bleibt. Erst nach Verlauf dieser Zeit verbindet man die Gärflasche mittelst Gummischlauches mit dem inzwischen mit Wasser bis zum Null-Teilstrich gefüllten Messapparat. Zur Verhinderung der Absorption der Kohlensäure durch Wasser giebt

man in den Messschenkel des Apparates etwas Petroleum, welches sodann bei der Füllung mit Wasser in niedriger Schicht auf diesem schwimmt. Genau nach einer

> halben Stunde wird der Hahn der Messröhre geschlossen, das Wasser in der engen Röhre durch den Hahn e (Fig. 188) soweit abgelassen, dass es mit der Höhe des Wassers bezw. Petroleumschicht gleich steht, und nun die Anzahl cem, welche die entwickelte Kohlensäure ausfüllt, abgelesen. Diese Zahl kann dann entweder direkt als Ausdruck der Gärkraft der Hefe angegeben werden, oder man berechnet das Gewicht des durch 100 g Hefe zersetzten Zuckers, indem man die gefundene Zahl ccm Kohlensäure mit den Faktor 0,03841 multipliziert. (342 g Rohrzucker liefern bei vollständiger Vergürung 176 g Kohlensäure, und da 1 ccm Kohlensäure 0,001977 g wiegt, so ist das Gewicht des Rohrzuckers, welches nötig ist. um 1 ccm Kohlensäure

Fig. 188. Apparat zur Ermittelung der Gärkraft.

zu liefern
$$\frac{342}{176} \times 0.001977 = 0.003841$$
 g.)

VII. Bier.1)

Bier ist ein durch Gärung aus Gerstenmalz oder zum geringen Teil für bestimmte Sorten aus Weizenmalz, Hopfen, etwas Hefe und Wasser hergestelltes Getränk, welches neben unvergorenen, aber zum Teil noch vergärbaren Extraktstoffen als wesentliche Bestandteile Alkohol und Kohlensäure?) enthält.

Man unterscheidet:

1. Je nach Art des verwendeten, bei niedrigen oder höheren Temperaturen gedarten Malzes helle und dunkle Biere Tief dunkle Färbungen werden durch gebrannte-Malz (Farbmalz) oder gebraunte Körnerfrüchte (Gerste) oder durch gebrannten Zucker (Zuckercouleur) oder durch überhitzte Würze erzielt.

¹⁾ In diesem Kapitel sind die von Aubry, Delbrück und Amthor ausgearbeiteten Vorlagen für die vom Kaiserl. Gesundheitsamt angeregten Vereinbarungen einheitlicher Untersuchungsverfahren berücksichtigt worden.

²⁾ Einige Biere, wie Alt-Ale etc., sind fast frei von Kohlensäure.

Bier. 547

2. Je nach der Art der Gärung obergärige Biere, bei denen die Gärung bei höheren Temperaturen in kürzerer Zeit verläuft und die Hefe oben abgeschieden wird (z. B. Weissbier oder Gose, westfälisches Altbier, belgische und englische Biere), und untergärige Biere, für welche die Gärung bei niedrigen Temperaturen und längerer Gärdauer vorgenommen wird und die Hefe sich unten absetzt.

3. Je nach der Stärke der Stammwürze Dünnbiere oder Abzugbiere (mit 8 bis 110/6 Stammwürze) und solche mit mehr Stammwürze (12-200/6). Erstere pflegen nach kürzerer Lagerung (als Winter- oder Hefenbiere), letztere nach längerer Lagerung (als Lager- oder Sommerbiere) in den Handel gebracht zu werden. Letzterer Unterschied verschwindet aber immer mehr.

4. Je nach dem Vergärungsgrad und der Stärke der Stammwürze weinige, d. h. alkoholreiche und extraktarme (wie Märzenbier), und vollmundige extraktreiche, wenig vergorene Biere, zu welchen letzteren z. B. Salvator- und Bockbier gehören. Doppeltbier nennt man an einzelnen Orten ein im Vergleich zu dem ortsüblichen Bier stärker eingebrautes, vorzugsweise obergäriges Bier.

Die unter dem Namen "Pilsener Bier" in den Handel gebrachten Biere pflegen nach Art des in Pilsen gebrauten Bieres stärker gehopft zu sein.

Im übrigen werden die Biere meistens nach den Produktions-Orten (als Münchener, Dortmunder, Pilsener etc.) unterschieden.

5. Bei einigen anderen Bieren wird z. B. die Verzuckerung durch Pilzenzyme (wie beim japanischen Reisbier), oder die Vergärung durch Schimmelpilzhefen (Jopenbier) oder Spalthefen (Hirsebier der Neger) bewirkt.

Die Verwendung von Ersatzstoffen und die Verfälschungen des Bieres.

1. Ersatzstoffe für Gerste.

Als Ersatzstoffe der Gerste, und zwar, wenn deren Verwendung nicht, wie in Bayern, gesetzlich verboten ist, als erlaubte Ersatzstoffe der Gerste kommen in Betracht: Reis, Mais, Hirse, Hafer und andere stärkemehlhaltige Früchte, deren Stärke durch die in dem gleichzeitig verwendeten Gersten- oder Weizenmalz vorhandene überschüssige Diastase löslich gemacht und zum Teil in vergärbaren Zucker übergeführt wird.

Während diese Ersatzstoffe zugestanden werden können, zumal wenn die Biere durch bezeichnende Zusätze, als z. B. Reis-, Mais-Bier etc. von Gerstenbier unterschieden werden, so sind andere Ersatzstoffe für Gerste, wie Rohrzucker, Stärkezucker, Maltose, Sirupe, Pflanzenextrakte (Süssholz), für ein Getränk mit der Bezeichnung "Bier" nicht zulässig, weil sie dem Bier einen vom Gerstenbier völlig abweichenden, fremdartigen Charakter erteilen.

Jedenfalls muss die Verwendung von nicht den Kohlenhydraten angehörenden Süss stoffen, wie Saccharin und Zucker etc., als Verfälschung angesehen werden.

2. Ersatzstoffe für Hopfen.

Als erlaubter Ersatzstoff kommt nur der Hopfenextrakt in Betracht. Alle sonstigen Bitterstoffe und Gerbstoffe sind als unerlaubt zu bezeichnen.

3. Zusatz von Mineralstoffen.

Dem Biere zugehörig sind auch die in dem betreffenden Brauwasser vorhandenen gelösten Stoffe, besonders gelöste Mineralstoffe, von denen Calciumsulfat und Calciumkarbonat bis zu einer gewissen Menge als vorteilhaft angesehen werden. Der Zusatz dieser Salze zu salzarmem Wasser kann daher nicht als unerlaubt angesehen werden, wie ebenso wenig die Verwendung von Kochsalz zu gewissen Bieren (z. B. englischen) und in einzelnen Gegenden mit salzreichen Quellen.

Die Salze sind aber während des Brauvorganges zuzusetzen; der Zusatz derselben zum fertigen Biere ist unzulässig, nicht minder der Zusatz von Alkalien oder Alkalikarbonaten zur Abstumpfung von freier Säure oder zur Erhöhung des Kohlensäuregehaltes-Ebenso ist der Zusatz von Säuren, z. B. Schwefelsäure, unzulässig.

4. Zusatz von Farbmitteln.

Der Zusatz von organischen Farbstoffen ist als Fälschung anzusehen; auch die Verwendung von Zuckercouleur ist verwerflich, weil statt dessen Farbmalz und gebranntes Getreide als naturgemässere Farbmittel angewendet werden können.

5. Zusatz von Gärungsprodukten.

Der Zusatz von im Laufe der Gärung entstehenden Stoffen, wie Alkohol, Glycerin und Kohlensäure, sind unerlaubt und als Verfälschung anzusehen, weil sie dem Bier eine Beschaffenheit verleihen, welche es nach der Art der Darstellung nicht beanspruchen kaun.

6. Die Verwendung von Konservierungsmitteln.

Ein gut ausgelagertes Bier aus reinen Gärungen, das nur mehr wenig Hefe — nicht wahrnehmbar in der Schwebe — enthält, zeigt, in reinen, pilzfreien Gefässen aufbewahrt und vor äusserer Infektion geschützt, eine grosse Haltbarkeit.

Aus dem Grunde sind alle Konservierungsmittel, wie Salicylsäure, saurer schwefligsaurer Kalk, saures schwefligsaures Natron oder Kali, Flusssäure und Fluorverbindungen. Wasserstoffsuperoxyd, Borsäure und borsaure Salze, Benzoesäure und Saccharin etc., verwerflich und deren Verwendung als Fälschung zu betrachten.

Ein natürliches Konservierungsmittel des Bieres bildet die Kohlensäure. Das Einpressen von flüssiger Kohlensäure in das Bier, das sogenannte Karbonisieren eines schal gewordenen Bieres kann jedoch nicht gut geheissen werden (vergl. unter 5).

Hierzu gehört nicht die Verwendung der flüssigen bezw. komprimierten Kohlensäure beim Ausschank des Bieres als Verdrängungsmittel an Stelle von Luft. Diese Art Verwendung der Kohlensäure muss sogar als vorteilhaft bezeichnet werden.

Ebenso unschädlich ist das Pasteurisieren oder Erwärmen des Bieres auf 50-70⁰ in geschlossenen Flaschen oder Gefässen (Metallfüssern), ohne dass der Kohlensäuregehalt beeinträchtigt wird. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass hierdurch ausser den Organismen auch die von diesen abstammenden Enzyme abgetötet werden, die vielleicht für die Bekömmlichkeit und Verdaulichkeit nicht ohne Bedeutung sind.

Bierkrankheiten.

Da das Bier beim Lagern, und zwar bei höheren Temperaturen mehr als bei niederen schwach nachgärt, so erleidet es eine fortwährende Veränderung, wenn diese auch für gut ausgelagertes Bier mit mässigem unvergorenen Extraktrest nur gering ist. Diese Nachgärung ist für die Entwickelung und Güte des Bieres sogar notwendig und nicht schädlich, wenn sie durch Kulturhefe hervorgerufen wird. Ein ursprünglich schlecht vergorenes Bier kann unter diesen Umständen durch Hefe sich trüben, aber später in der Ruhe und Kälte wieder klar werden.

Neben diesen natürlichen und notwendigen Veränderungen treten aber häufig im Bier noch krankhafte Veränderungen auf, die hervorgerufen werden können:

1. Durch die Bierkrankheitserreger: Bakterien, Pilze, Emzyme etc. Die Kulturhefe wird von den verschiedensten Mikroorganismen begleitet, die, wenn sie in grösserer Anzahl vorhanden sind, verschiedene krankhafte Erscheinungen hervorrusen können, wie z. B. einen bitteren, bittersüssen, säuerlichen, obstartigen oder auch fauligen Geschmack, verbunden mit einem dem gesunden Bier nicht eigenen Geruch, serner starke Säuerung durch das Überhandnehmen von Säurebakterien; gleichzeitig kann die Viskosität des Bieres sich ändern und letzteres sadenziehend!) werden; auch tritt mitunter eine Änderung der Farbe und Verfärbung aus.

Die Art und Natur der die Bierkrankheiten verursachenden Mikroorganismen ist bis jetzt noch nicht behannt, jedoch ist sicher, dass ihr Umsichgreifen durch Unreinlichkeit

¹) Fadenziehende Biere werden unter Umständen bei längerer Lagerung ohne wesentliche Einbusse an Geschmack wieder normal.

Bier. 549

im Betriebe, unzweckmässige Brauführung, durch das Wasser, die Luft, durch zu lange Lagerung und durch fehlerhafte Behandlung beim Lagern begünstigt oder hervorgerufen wird.

- 2. Bierkrankheiten, durch Fabrikationsfehler entstanden; hierzu gehören:
- a) Die Stärketrübungen, die entstehen, wenn nicht alle Stärke in Zucker und in die sich mit Jod nicht färbenden Dextrine umgewandelt sind; diese Trübungen, von Stärke bezw. Erythrodextrin herrührend, nehmen mit der Vermehrung des Alkohols durch die fortschreitende Nachgärung zu. Die aus nicht genügend aufgeschlossener Würze hergestellten Biere geben gleichzeitig eine bessere Nährlösung für gewisse, die Hefe verunreinigenden Mikroorganismen und fördera deren Endwickelung und schädliche Wirkung.
- b) Die Glutin- und Eiweiss-Trübung. Erstere tritt beim Abkühlen des Bieres auf und verschwindet beim Erwärmen, ist also vorübergehend; die durch Eiweiss bewirkte Trübung ist bleibend.

Diese Ausscheidungen sind durch eine eigenartige Beschaffenheit des Rohmaterials (zu stickstoffreiche Gerste) oder durch die Bereitung und Lagerung des Malzes oder durch ein unzweckmässiges Maisch- und Sudverfahren — die Ursachen sind noch nicht genügend aufgeklärt — bedingt. Die ausgeschiedenen Eiweisskörper schliessen die im Bier vorhandenen Hefen und Bakterien mit ein.

c) Die Harztrübung, die im Verlauf der Nachgärung und Lagerung auftritt, in einer Ausscheidung kleiner Harztröpfchen besteht und sich als staubige Suspension zeigt; ferner die Gummi-Trübung, häufig verbunden mit Eiweisstrübung; sie macht das Bier schleierig und kann durch geeignete Erwärmung vermindert, wenn auch nicht vollständig aufgehoben werden.

Die Harz- wie Gummi-Trübung treten nur bei hellen Bieren auf.

- d) Das Schalwerden der Biere durch Verlust von Kohlensäure infolge schlechter Kellerführung, sei es infolge zu langen Lagerns oder einer hohen Temperatur in den Kellerräumen. Da die Kohlensäure konservierend wirkt, so zeigen diese Art Biere nur eine geringe Haltbarkeit, schlagen um und werden ungeniessbar.
 - 3. Bierkrankheiten durch schlechte Korksubstanz, vorwiegend bei Flaschenbier.

Untersuchung des Bieres.

Für die Untersuchung des Bieres ist zu beachten:

- 1. Dass das Bier, da es eine sehr veränderliche Flüssigkeit darstellt, in thunlichst frischem Zustande untersucht und während der Untersuchung kühl aufbewahrt werden muss.
- 2. Dass das Bier für alle Bestimmungen von Kohlensäure befreit werden muss.

Das geschieht in der Weise, dass man das Bier, wenn es die Laboratoriumsoder Beobachtungstemperatur angenommen hat, entweder in einem halbgefüllten
Kolben einige Zeit schüttelt oder von einem grossen Becherglase in ein anderes
giesst und dann 3 mal unter Bedecken des Trichters filtriert.

1. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Dieselbe geschieht entweder mittelst einer genauen Westphal'schen Wage oder mittelst des Pyknometers bei 15° (vergl. S. 342) und hat nur den Zweck, die in Volumprozenten gefundenen Werte auf Gewichtsprozente umrechnen zu können.

2. Bestimmung des Alkohols und Extrakts.

Der Extrakt kann zwar durch Eindampfen von 10—20 ccm Bier und Trocknen bei 105° (oder besser im Wasserbade und Wasserstoffstrom) bis zur Konstanz des Gewichtes direkt bestimmt werden, indes ist diese Art Bestimmung bei der leichten

Zersetzbarkeit der Extraktstoffe nicht genau. Es empfiehlt sich vielmehr, den Extraktgehalt indirekt zu bestimmen und die Bestimmung mit der des Alkohols zu verbinden.

75 ccm des entkohlensäuerten Bieres werden genau gewogen, mit noch 10 bis 15 ccm Wasser versetzt und unter Vorlage eines Pyknometers von ca. 50 ccm Inhalt destilliert, bis die Flüssigkeit im Pyknometer die Skala oder die Marke erreicht hat. Der Rückstand des Destillates, der Extrakt, wird genau auf das ursprüngliche Gewicht aufgefüllt, durchgemischt und davon das specifische Gewicht bestimmt. Aus der Extrakttabelle von Schultze-Ostermann No. XIV (vergl. S. 533) wird hierzu die Extraktmenge in Gewichtsprozenten gefunden.

Das Destillat im Pyknometer wird genau bei 15° auf die Marke eingestellt oder der Stand der Flüssigkeit auf der Skala abgelesen uud dann gewogen, wodurch man das specifische Gewicht des Destillates erhält. Die diesem entsprechende Alkoholmenge findet man nach der Hehner'schen Alkoholtabelle (No. XVI am Schluss); die gefundene Zahl mit dem Gewichte des Destillates multipliziert und durch das Gewicht des destillierten Bieres dividiert, ergiebt die Gewichtsprozente Alkohol

$$A = \frac{D \cdot d}{g} = \frac{\text{Gewicht des alkoholischen Destillates} \times \text{Alkohol-0/0 der Tabelle,}}{\text{Gewicht des entkohlensäuerten Bieres.}}$$

Hierzu ist noch zu bemerken:

- 1. Eine Neutralisation des Bieres zur Bindung der Säure ist nicht nötig.
- 2. Wenn sich in dem Destillationsrückstand flockige Abscheidungen (von Eiweiss) gebildet haben, so wird die auf das ursprüngliche Gewicht aufgefüllte Extraktlösung vor der Bestimmung des specifischen Gewichtes durch ein trocknes Filter filtriert. Ein Fehler entsteht hierdurch nicht.
- 3. Der Bierextrakt darf sich mit Jodjodkaliumlösung (1 g Jod pro 1 l) weder blau (von Stärke) noch rötlich-blau (von Erythrodextrin) färben.

Bei dunklen Bieren werden 5 ccm der Extraktlösung mit 25 ccm Alkohol vermischt und stark geschüttelt, der Alkohol von dem Gerinnsel abgegossen, darauf im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in 5 ccm destilliertem Wasser gelöst und diese Lösung mit Jodjodkaliumlösung geprüft.

4. Den Alkoholgehalt kann man für viele Zwecke mit genügender Genauigkeit indirekt. nämlich durch Division des specifischen Gewichtes des ursprünglichen Bieres durch das des entgeisteten Bieres, berechnen. Der Quotient beider Zahlen giebt nämlich das specifische Gewicht des im Biere enthaltenen Weingeistes. Wenn man daher zu der erhaltenen Zahl den entsprechenden Alkohol in der Tabelle XVI sucht und letztere Zahl durch das specifische Gewicht des Bieres dividiert, erhält man den Alkoholprozentgehalt des Bieres.

8. Extraktgehalt der Stammwürze und Vergärungsgrad.

Aus Extrakt- und Alkoholgehalt des Bieres lässt sich der Extraktgehalt der ursprünglichen Würze, der sogen. Stammwürze, sowie der Vergärungsgrad des Bieres berechnen. Man findet ersteren schon annähernd durch Verdoppelung des Alkoholgehaltes und Addition des Extraktgehaltes, genauer jedoch durch die Formel:

Extraktgehalt der Stammwürze e =
$$\frac{100 \text{ (E} + 2,0665 \text{ A)}}{100 + 1,0665 \text{ A}}$$
,

den Vergärungsgrad durch die Formel:

100
$$(1-\frac{E}{e})$$
,

worin E den Extrakt-, A den Alkoholgehalt des Bieres bedeutet.

Bier. 551

Da während der Gärung etwas Alkohol verdunstet, so stimmt die so berechnete Zahl nur annähernd mit dem wirklichen Extraktgehalt der ursprünglichen Stammwürze.

4. Bestimmung des Zuckers (Maltose).

Das entkohlensäuerte Bier wird auf seine ca. 4 fache Menge verdünnt, davon 25 ccm mit 50 ccm Fehling'scher Lösung kalt gemischt, zum Kochen erwärmt und dann noch 4 Minuten im Kochen erhalten. Man verfährt weiter nach S. 213, liest die dem Kupfer entsprechende Menge Maltose aus Tabelle V am Schluss ab und rechnet die für 100 ccm Bier erhaltene Menge Maltose durch Division mit dem specifischen Gewicht des Bieres in Gewichtsprozente um.

Da das Bier ausser Maltose auch noch andere, Fehling'sche Lösung direkt reduzierende Kohlenhydrate, wie Isomaltose etc., enthält, so giebt vorstehende Bestimmung nur einen annähernden Ausdruck für den wirklichen Maltosegehalt des Bieres.

Man pflegt daher statt der Maltose bezw. des Zuckers die noch vergärbaren Stoffe in der Weise zu bestimmen, dass man das Bier aufkocht, mit $2^{0}/_{0}$ abgepresster Hefe (Typus Frohberg) versetzt und nach 24 stündiger Gärung auf Extraktgehalt untersucht. Die Differenz zwischen dem wirklichen Extrakt vor und nach der Gärung gilt als Gehalt an vergärbaren Stoffen. A. Bau¹) will gefunden haben, dass Saazer Hefe³) die Isomaltose nicht vergärt, während dieses von der gewöhnlichen Bierhefe (Typus Frohberg) geschieht. Er glaubt daher in der getrennten Anwendung beider Hefen in Reinkultur ein Mittel auch zur Bestimmung der Isomaltose gefunden zu haben.

5. Bestimmung des Dextrins.

50 ccm Bier werden mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 specifischem Gewicht versetzt, das Ganze auf 200 ccm gefüllt und unter Aufsetzen eines langen, weiten Glasrohres als Kühler 2 Stunden lang im siedenden Wasserbad invertiert. Darauf wird die Lösung mit Natronlauge neutralisiert, auf 250 ccm, bei extraktreichen Bieren auf 300 ccm aufgefüllt und die gebildete Dextrose in 25 ccm mit Fehlingscher Lösung, wie oben S. 213 angegeben, bestimmt. Die gefundene Menge Dextrose mit 20 bezw. 24 multipliziert und mit dem specifischen Gewicht des Bieres dividiert, ergiebt die in 100 g Bier durch Inversion gebildete Menge Dextrose. Diese ist aber nicht durch die Dextrine des Bieres allein, sondern auch durch die noch vorhandene Maltose entstanden, weshalb man zur Berechnung der ersteren die durch die gefundene Menge Maltose entstandene Menge Dextrose (Maltose $\times \frac{20}{19}$ von der Gesamtdextrose in Abzug bringen muss. Der Rest mit $\frac{9}{10}$ multipliziert, ergiebt dann die im Bier enthaltene Menge Dextrin in Gewichtsprozenten (vergl.

In den meisten Fällen genügt es, das Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker (Z:NZ) der ursprünglichen Würze, der Stammwürze, festzustellen, um sich ein Bild von der Zusammensetzung des Extraktes und der Güte des verwendeten Malzes zu verschaffen. Zu diesem Zwecke werden die gefundenen Gewichtsprozente Maltose von den Gewichtsprozenten des Extraktes im Bier abgezogen, wodurch man die Menge des NZ in der ursprünglichen Würze (Stammwürze) erhält. Diese vom Extraktgehalt der Stammwürze abgezogen, ergiebt die ursprünglich vorhandene Menge Z (Maltose), und nun stellt man das Verhältnis Z:NZ = 1:x fest. Dieses soll bei richtig abgedarrten Malzen zwischen 1:0,46 und 1:0,54 betragen.

S. 533 No. 3).

¹⁾ Chem. Zeitung 1893, Bd. 17, S. 499.

²⁾ Zu beziehen von Dr. Rob. Muencke in Berlin NW., Luisenstrasse 58.

6. Bestimmung des Stickstoffs.

20 ccm Bier werden in einem Kolben von Kaliglas auf dem Wasserbade eingedunstet, dann 20 ccm der für die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungsmethode vorgeschriebenen Schwefelsäure, sowie 1 Tropfen Quecksilber zugesetzt und nun wie oben S. 133 angegeben behandelt.

Für extraktreiche Biere empfiehlt es sich, den grösseren Teil des Zuckers vorher mit einer Spur Hefe zu vergären, weil sonst beim Zusatz von Schwefelsäure leicht ein Überschäumen statthat.

7. Bestimmung der Säure.

- a) Gesamtsäure. 100 ccm Bier werden in einem Becherglase oder besser einer Porzellanschale unter stetem Umrühren schwach (auf etwa 40° ½ Stunde lang) erwärmt, um die Kohlensäure vollständig auszutreiben Sodann wird mit ½ Normalalkalilauge nach der Tüpfelmethode auf neutralem Lackmuspapier titriert. Die Menge der gefundenen Anzahl ccm mit dem Faktor 0,009 multipliziert, ergiebt die Prozente Milchsäure, oder man giebt die Säuremenge nur in ccm Normallauge für 100 g Bier an
- b) Essigsäure. Dieselbe wird am besten nach der Methode von Landmann bei Zugabe von etwas Tannin unter Einleiten von Wasserdämpfen abdestilliert und im Destillat entweder nur qualitativ nachgewiesen oder durch Titration mit $^{1}/_{10}$ Normallauge bestimmt, wobei 1 ccm $^{1}/_{10}$ Lauge = 0,006 g Essigsäure entspricht. Der qualitative Nachweis geschieht durch Einengen des Destillats mit etwas Natronlauge, Versetzen mit gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol, worauf sich der charakteristische Geruch nach Essigsäure-Äthylester einstellt.
- c) Bestimmung der Kohlensäure. Wenngleich sich der Kohlensäuregehalt nach dem Geschmack des Bieres qualitativ beurteilen lässt, so ist doch in vielen Fällen eine quantitative Bestimmung desselben erwünscht.

Man bestimmt die Kohlensäure in einfacher Weise dadurch, dass man durch eine bestimmte Gewichtsmenge Bier einen kohlensäurefreien Luftstrom leitet und die Kohlensäure in Barytwasser auffängt, aus welchem sich das kohlensaure Baryum ausscheidet. Dieses kann entweder als solches gewogen oder durch Schwefelsäure in schwefelsaures Baryum übergeführt und gewogen werden.

Zur genauen Bestimmung der Kohlensäure nimmt man am besten vom Fasse selbst eine Probe. Zu diesem Zwecke macht man einen Kochkolben von ca. 500 ccm Inhalt, der in einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen eine bis auf den Boden reichende, unten umgebogene, und eine kurze, schwach gebogene Röhre trägt, oder ein cylindrisches Gefäss von verzinntem Kupfer mit 2 Messinghähnen an der Decke des Gefässes von nebenstehender Form (Fig 189) luftleer, verschliesst die an den Röhren befindlichen Schläuche mittelst gut schliessender Quetschhähne und tariert. Der Schlauch des langen Rohres wird sodann in geeigneter Weise mit einem in das Fass zu bohrenden Hahn verbunden und nun dieser Hahn und der Quetschhahn am langen Rohr geöffnet. Hat sieh auf diese Weise der Kolben mit etwa 300 ccm Bier gefüllt, so wird

Fig. 189. Vorrichtung zum Einfüllen des Bieres für die Kohlensäurebestimmung.

der Quetschhahn wieder geschlossen.

Die Menge des eingefüllten Bieres wird gewogen, die Kohlensäure durch Erwärmen ausgetrieben und in Liebig- oder Geissler'schen Kaliapparaten aufgefangen. Zu diesem Zweck stellt man folgenden Apparat zusammen. Bier. 553

Der vorerwähnte Kochkolben oder das verzinnte Kupfergefäss wird auf einen Dreifuss gestellt, auf dem er später erwärmt werden kann. Der Schlauch am langen Rohr wird bei geschlossenem Ventil mit einem Rohr verbunden, das mit Natronkalk gefüllt ist und den Zweck hat, die später durchzusaugende Luft von Kohlensäure zu reinigen. Der Schlauch am kurzen Rohre des Gefässes erhält einen zweiten Quetschhahn und wird mit einem Rückflusskühler verbunden. Dieser steht weiter mit einem Chlorcalciumrohr, einem Liebig- oder Geisslerschen Kugelapparat, der mit Schwefelsäure gefüllt, ist und darauf mit einem solchen, der Kalilauge enthält, dann mit einem Kugelröhrchen, das Kalistücke enthält, und schliesslich wieder mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung.

Der Kalikugelapparat und das mit Kalistücken gefüllte Kugelrohr werden vor der nachfolgenden Ausführung der Bestimmung gewogen.

Schliesst der so zusammengestellte Apparat luftdicht, so wird von den beiden geschlossenen Quetschhähnen zwischen Kühler und Kochkolben der dem letzteren nächstbefindliche geöffnet und darauf der andere nur wenig und vorsichtig, um die im Kolben einen Druck verursachende Kohlensäure langsam nach den Absorptionsapparaten entweichen zu lassen. Ist dies geschehen, so wird die noch gelöste Kohlensäure durch vorsichtiges Erwärmen und darauffolgendes Kochen vollständig ausgetrieben. Zuletzt verbindet man das letzte Chlorcalciumrohr mit einem Aspirator und saugt, nachdem man auch den Quetschhahn zwischen Kochkolben und dem Natronkalkrohr geöffnet hat, durch den ganzen Apparat Luft hindurch. Sodann werden der Kalikugelapparat und das mit Kalistücken gefüllte Kugelrohr gewogen. Die Zunahme des Gewichtes giebt die Menge Kohlensäure in einem bestimmten Gewicht Bier an, woraus sich leicht die Gewichtsprozente berechnen.

Ist das Bier in gut verkorkten Flaschen eingesandt, so bedient man sich zum Auffangen der im Überdruck vorhandenen Kohlensäure eines besonderen, hohlen, unten mit einer Seitenöffnung versehenen, durchbohrten Pfropfenziehers, dessen oberes Ende mittelst Schlauch mit dem Rückflusskühler verbunden ist. Statt dieses Pfropfenziehers kann man sich auch eines alten Korkbohrers bedienen, in den man an seinem unteren Ende über der Höhe des durch ihn ausgebohrten Korkstückchens durch Anfeilen eine kleine Öffnung gemacht hat und dessen oberer Griff durch Ab- und Wiederanschmelzen um einige Centimeter nach unten gerückt worden ist. Man verbindet das frei gewordene obere Ende des Röhrchens mittelst Kautschukschlauches mit dem Rückflusskühler, bringt an dem Schlauch einen geschlossenen Quetschhahn an und bohrt den Korkbohrer in den Kork der Flasche. Sodann lässt man die unter Druck befindliche Kohlensäure langsam durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes entweichen und erwärmt, nachdem dies geschehen, die Flasche noch in einem Wasserbad. Erst wenn die Kohlensäure fast ganz ausgetrieben ist, wechselt man den Kork und den Korkbohrer mit einem doppelt durchbohrten und in obiger Weise mit Glasröhren versehenen Kautschukstopfen aus und aspiriert Luft durch den Apparat.

8. Bestimmung des Glycerins.

 $50~\rm ccm$ Bier werden mit ca 3 g Ätzkalk, Ca $\rm (OH)_2$, zum Sirup eingedampft, mit etwa 10 g grob gepulvertem Marmor oder Seesand gemischt und zur Trockne gebracht, wobei es nicht ratsam ist, dass der Rückstand ganz trocken oder sogar klingend hart wird. Man löst denselben vollständig von der Schale und kocht ihn mit 100—150 ccm starkem (etwa 96 $^0/_0$ igem) Alkohol aus. Der alkoholische Auszug wird nach der Filtration verdampft, bezw. der Alkohol abdestilliert und der Rückstand wieder mit 10 ccm absolutem Alkohol gelöst.

Zu dieser Lösung giebt man in 3 Portionen 15 ccm Äther hinzu, jedesmal die Lösung ordentlich mischend, und lässt absitzen. Die überstehende klare, das Glycerin enthaltende Ätheralkohollösung wird abgegossen, der Rückstand nochmals mit 5 ccm Alkohol behandelt und in 2 Portionen mit 7,5 ccm Äther durchgeschüttelt, wodurch auch das im Rückstand noch verbliebene Glycerin ausgezogen wird. Die Ätheralkohollösung wird im tarierten Wägegläschen bis zur starken Sirupdicke verdampft, dann noch 1 Stunde im Wassertrockenschrank getrocknet, gewogen und

das erhaltene Glycerin auf etwa vorhandenen Zucker geprüft. Meist ist es ratsamer. die Ätheralkohollösung in einer Platinschale einzudampfen, wie oben zu trocknen und das erhaltene Glycerin auf einen etwaigen Aschengehalt zu prüfen, der in Abzug gebracht werden muss.

9. Bestimmung der Mineralstoffe.

Zur Bestimmung der Asche werden 50 ccm Bier in einer gewogenen Platinschale eingedampft und nach S. 187 verascht.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure dampft man 50—100 ccm Bier mit einigen Tropfen Soda- oder Barytlösung (ca. 0,2—0,3 g BaO) ein und verascht. löst die Asche in Salpetersäure und bestimmt die Phosphorsäure nach der Molybdän-Methode (S. 143), oder fällt die Phosphorsäure direkt in der mit citronensaurem Ammon versetzten Lösung mit Magnesiamischung nach S. 145. Der Phosphorsäuregehalt beträgt gewöhnlich zwischen 0,06—0.1 g für 100 g Bier.

Die Schwefelsäure wird bestimmt, indem man weitere 100 ccm Bier mit Soda und Salpeter eindampft, verascht und die Asche in Salpetersäure löst. Die Lösung wird durch Zusatz von Chlorammonium salzsauer gemacht und nun in bekannter Weise mit Chlorbaryum gefällt.

Zur Bestimmung des Chlors braucht man nur mit etwas Soda einzudampfen und zu veraschen. Die Asche wird in Salpetersäure gelöst und das gebildete Natriumchlorid mit salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag in bekannter Weise behandelt und gewogen. Einfacher ist es, man neutralisiert die salpetersaure Lösung genau mit Natronlauge und titriert mittelst $^1/_{10}$ Normalsilberlösung unter Anwendung von chromsaurem Kalium als Indikator.

10. Bestimmung der Farbentiefe.

(Vergl. unter Malz S. 529.)

11. Bestimmung der Viskosität oder Vollmundigkeit.

Dieselbe geschieht mittelst des Viskosimeters (s. Fette und Schmieröle S. 432).

12. Nachweis von Konservierungsmitteln.

a) Prüfung auf schweflige Säure bezw. sauren schwefligsauren Kalk.

200 ccm Bier werden mit Phosphorsäure im Kohlensäurestrome und unter Vorlage von Jodlösung destilliert: Nachdem etwa 100 ccm desselben übergegangen sind, wird die Lösung in der Vorlage mit Salzsäure angesäuert und die durch das Jod in Schwefelsäure übergeführte schweflige Säure nach dem Erhitzen mit Chlorbaryum gefällt und als schwefelsaures Baryum gewogen.

Bei reinem Bier soll das Destillat nicht mehr als $10~\mathrm{mg}$ schwefelsaures Baryum ergeben.

b) Nachweis von Borsäure.

Da die Borsäure nach neueren Untersuchungen in der Natur sehr weit verbreitet ist und auch im Hopfen vorzukommen pflegt, so ist der qualitative Nachweis geringer Mengen Borsäure noch kein Beweis für einen künstlichen Zusatz derselben.

Zum Nachweis derselben werden 100 ccm Bier unter Übersättigen mit Natriumkarbonat eingedampft und eingeäschert.

Die Prüfung der Asche auf Borsäure erfolgt wie bei Milch (S. 366.)

Bier. 555

Treten die Borsäure-Reaktionen, besonders die Kirschrotfärbung mit Kurkuma, sehr stark auf, so ist ein Borsäure-Zusatz wahrscheinlich und man bestimmt dann deren Menge nach den S. 367 angeführten Methoden (vergl. auch unter Wein S. 589).

c) Nachweis von Fluorverbindungen.

100 ccm und mehr entkohlensäuertes Bier werden nach W. Windisch¹) zum Sieden erhitzt und mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Der entstehende voluminöse Niederschlag, der sich rasch absetzt, enthält die grösste Menge des Fluors. Er wird, nachdem die überstehende klare Flüssigkeit abgehebert ist, zum Kochen erhitzt und durch einen Leinwandlappen filtriert. Alsdann wird der feuchte Niederschlag in dem zusammengefalteten Leinwandlappen zwischen Filtrierpapier abgepresst, mit einem Messer abgekratzt, in einen Platintiegel gebracht, mit kleiner Flamme getrocknet, geglüht, nach dem Erkalten in dem Tiegel gepulvert, mit 3 Tropfen Wasser durchfeuchtet und mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Sofort nach dem Zusatz der Schwefelsäure wird der behufs Erhitzens auf eine Asbestplatte gestellte Platintiegel mit einem grossen Uhrglas bedeckt, das auf der Unterseite in bekannter Weise mit Wachs überzogen und beschrieben ist. Um das Schmelzen des Wachses zu verhüten, wird in das Uhrglas ein Stückchen Eis gelegt.

Über die quantitative Bestimmung des Fluors durch Ätzverlust vergl. H. Ost und A. Schumacher.²)

d) Nachweis von Salicylsäure.

100 ccm Bier werden mit etwas Schwefelsäure angesäuert und mit 100 ccm eines Gemisches von gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther ausgeschüttelt. Die hierbei entstehende Emulsion kann durch Zusatz von Alkohol beseitigt werden. Das Äthergemisch, welches keine Gerbsäure oder nur in Spuren löst, wird verdunstet und der Rückstand nach Lösen in Wasser mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung und Millons Reagens geprüft, mit welchen letzterem Salicylsäure eine schöne Rotfärbung giebt.

Bleibt letztere Reaktion aus, so rührt die Eisenchloridreaktion von Maltol, aus Farbmalz stammend, her.

Da aber tief dunkle Biere mit Millons Reagens schöne Rotfärbung liefern, so empfiehlt sich bei diesen eine weitere Reinigung des ersten Auszuges, indem man den Rückstand mit Wasser aufnimmt, die Lösung mit Leimlösung versetzt und die Ausschüttelung mit dem Äthergemisch wiederholt.

- e) Nachweis von Benzoesäure wie bei Milch (S. 366).
- f) Nachweis von Formaldehyd wie bei Milch (S. 367).

13. Nachweis von Neutralisationsmitteln.

Der Nachweis von Neutralisationsmitteln, als welche vorwiegend Natriumbikarbonat angewendet werden, ist bei der geringen Menge, in welcher sie angewendet werden, sehr schwierig und aus dem Aschengehalt allein nicht zu ermitteln.

Ed. Spaeth³) hat für den Zweck ein Verfahren angegeben, auf welches jedoch nur verwiesen werden kann.

14. Nachweis von Zuckercouleur und organischen Farbstoffen.

Der Zusatz von Zuckercouleur lässt sich nach Aubry dadurch nachweisen, dass man in das in einem cylindrischen Stöpselglas befindliche Bier so lange Am-

¹⁾ Wochenschr. f. Brauerei 1896, Bd. 13, S. 449.

²⁾ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Berlin 1893, S. 151.

³⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895. S. 303.

monsulfat giebt, als sich davon auflöst, dann ein gleiches Volumen Alkohol zusetzt, kräftig durchschüttelt und absetzen lässt. Nach einigem Stehen bilden sich in der Flüssigkeit 2 Schichten, von denen die obere fast alle Farbe enthält, wenn diese nur von den Röstprodukten des Malzes (Farbmalzes) herrührt, während bei stattgehabter Anwendung von Zuckercouleur und ähnlicher künstlicher Couleur die untere Schicht stärker gefärbt erscheint.

Teerfarbstoffe erkennt man daran, dass das Bier durch Ansäuern mit Schwefelsäure eine intensiv rote Färbung annimmt.

15. Nachweis von Saccharin.

Wenn der von der Prüfung auf Salicylsäure erhaltene Rückstand einen süsslichen Geschmack hat, so muss man auf Saccharin prüfen.

200—500 ccm Bier werden nach Ed. Spaeth 1) mit etwas Kupfernitrat versetzt, zur Hälfte eingedunstet, dann nach Zusatz von etwas Phosphorsäure und Seesand vollständig zur Trockne verdampft und der Rückstand wiederholt mit Äther-Petroläther ausgeschüttelt. Die vereinigten, durch Abscheiden im Scheidetrichter gewonnenen Auszüge werden im Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit wenigen Tropfen einer sehr verdünnten Natriumkarbonatlösung gelöst und auf Geschmack geprüft. Ein süsser Geschmack beweist die Anwesenheit von Saccharin.

Zum sicheren Nachweis und zur quantitativen Bestimmung wird der Rückstand vom Äther-Petroläther-Auszug mit Natriumkarbonat wie vorhin gelöst, in einem Porzellanschälchen unter Zusatz von 1-2 g festem Natriumkarbonat zur Trockne verdampft und dieser Rückstand langsam in schmelzenden Salpeter eingetragen. In der Schmelze wird die Schwefelsäure quantitativ bestimmt und daraus das Saccharin berechnet. 1 Teil Baryumsulfat = 0,7857 g Saccharin, d. h. Benzoesäuresulfimid $C_6H_4 < \frac{CO}{SO_9} > NH$.

In dem salzsauren Filtrat lässt sich nach Ausschütteln mit Äther auch qualitativ noch Salicylsäure nachweisen.

16. Prüfung auf Bitterstoffe und Alkaloide.

Eine kurze, als Vorprüfung anwendbare Methode hat Dietsch angegeben: Man giebt zu etwa 50 ccm Bier so lange Bleiessig, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, lässt diesen absetzen und prüft die darüberstehende Flüssigkeit auf Geschmack. Dieselbe soll nicht mehr bitter schmecken, wenn nur Hopfen verwendet worden war (da das Hopfenbitter durch Bleiessig gefällt wird), während bei Verwendung von anderen Bitterstoffen die Flüssigkeit bitter bleibt.

Auf Pikrinsäure wird nach Vitali folgendermassen geprüft: Man schüttelt 10 ccm Bier mit 5 ccm Amylalkohol aus, verdunstet diesen und behandelt den Rückstand mit Cyankalium oder Schwefelammonium in der Wärme. Das Eintreten einer blutroten Färbung zeigt die Anwesenheit von Pikrinsäure an.

Nach Dragendorff verfährt man folgendermassen: 21 Bier werden auf dem Wasserbade bis etwa zur Hälfte eingedampft, dann mit möglichst basischem Bleiessig so lange versetzt, als ein Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird abfiltriert (der Niederschlag nicht ausgewaschen), mit Schwefelsäure das überschüssige Blei entfernt, mit Ammoniak fast neutralisiert und auf 250—300 ccm eingedampft. Darauf wird mit starkem Alkohol ausgeschüttelt, 24 Stunden am kühlen Ort absetzen gelassen und filtriert. Das Filtrat wird eingedunstet, der wässerige Rückstand

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 579.

Bier. 557

mehrmals mit farblosem, bei 80° siedendem Benzin ausgeschüttelt. Nachdem das Benzin bei möglichst niedriger Temperatur abgedunstet ist, enthält der Rückstand möglicherweise Brucin, Colchicin (bei Anwendung von Herbstzeitlose), Strychnin, Colocynthin (Coloquinten) und Lupulin (Hopfen). Man teilt denselben in 3 Portioneu, setzt zu der einen Salpetersäure von 1,33—1,40 specifischem Gewicht, worauf Brucin durch starke Rotfärbung angezeigt wird, Colchicin sich dagegen durch violette Farbe zu erkennen giebt (Lupulin zeigt eine ähnliche Färbung). Zur zweiten Portion giebt man konzentrierte Schwefelsäure, womit Colocynthin Rotfärbung bewirkt; zur dritten Portion giebt man konzentrierte Schwefelsäure und ein Körnchen Kaliumbichromat, wodurch Strychnin mit intensiv purpurvioletter Farbe angezeigt wird. Die mit Benzin ausgeschüttelte Flüssigkeit selbst wird von Benzin freigemacht und dann mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Die Lösung des Amylalkohols soll nahezu farblos sein und nicht bitter schmecken. Hinterlässt sie beim Verdunsten auf dem Uhrschälchen feine weisse krystallinische Ausscheidungen, so lässt sich auf Pikrotoxin schliessen; eine gelbe, safranartige Masse zeigt Aloë an.

Die obige, von Amylalkohol befreite Flüssigkeit wird dann zum dritten Male und zwar mit Äther ausgeschüttelt, welcher Absinthin (Wermutkraut) aufnehmen würde, welches nach dem Verdunsten des Äthers und nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure sich durch eine Braunfärbung zu erkennen giebt, die durch Rot in Blauviolett übergeht. Nach der Ätherausschüttelung kann die Flüssigkeit noch Quassiin, Menyanthin und Gentipikrin (Enzianbitter) enthalten. Ein stark bitterer Geschmack lässt das Vorhandensein derselben vermuten. Glaubt man einen der Stoffe aufgefunden zu haben, so ist sehr zu empfehlen, einen Vergleich mit wirklich reinem Bier anzustellen.

17. Mikroskopische Untersuchung.

Für die mikroskopische Untersuchung lässt man ein trübes Bier in verschlossener Flasche, geschützt vor Sonnenlicht, ruhig stehen, bis sich die Schwebeteilchen zu Boden gesetzt haben. Zur Beschleunigung des Absetzens auch bei nur mässig trüben Bieren kann man centrifugieren.

Hat sich der Bodensatz gebildet, so wird die Flasche äusserlich zunächst mit Wasser, dann durch Abreiben mit Alkohol von anhaftender Hefe gereinigt, das überstehende klare Bier entweder abgegossen oder abgehebert, ohne dass der Bodensatz aufgerührt wird, und letzterer der mikroskopischen Untersuchung auf Hefearten, Bakterien und die S. 548 erwähnten Trübungen untersucht.

Die "echte" Kulturhefe lässt sich an ihrer mehr rundlich-ovalen Form, die "wilde" Hefe an ihrer mehr länglichen oder auch citronenartigen Form (vergl. S. 540) deutlich von den Bakterien, Kokken und Sarcinaarten unterscheiden.

Stärke-Trübungen färben sich unter dem Mikroskop mit Jod-Jodkalium blau, Dextrin- oder Kleistertrübungen rötlich bis rötlich-violett, Eiweisstrübung gelb. In letzterem Falle liefert der Bodensatz mit Millons Reagens auch Rotfärbung.

Harztrübungen geben sich als kleine, gelb- bis dunkelbraune Körnchen oder krümelige Massen zu erkennen, wenn man die umhüllenden oder eingeschlossenen Hefen und Bakterien durch Zusatz eines Tropfens einer $10\,^0/_0$ igen Kalilauge aufgelöst hat.

Zur Ermittelung und Unterscheidung der Mikroorganismen kann das von Lintner¹) empfohlene Verfahren, die Tröpfehenkultur oder Beobachtung im

¹⁾ Lintner, Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben. Berlin 1895, S. 69, 127 u. ff.

hängenden Tropfen dienen. Hiernach wird das Bier direkt mittelst sterilisierter Schreib- und Zeichenfeder in mehreren Reihen zu lang ausgezogenen Tröpfchen auf ein vorher flambiertes Deckgläschen aufgetragen und letzteres mittelst Vaseline auf einem hohlen Objekttäger befestigt.

Die in dem Bier enthaltenen Keime wachsen infolge der eingeschlossenen Luft selbst in älteren Bieren kräftig aus; die jungen Zellen bleiben um die Mutterzellen gelagert und bilden Gruppen, die bessere Unterschiede zeigen, als einzelne ausgesäete Zellen. Es gelingt auf diese Weise, nicht nur die Kulturhefe von der wilden Hefe zu unterscheiden, sondern auch die Bakterien, z. B. die Sarcinaarten und Milchsäure-Bakterien, auf dem natürlichen Substrat zum Wachstum zu bringen.

Regeln für die Beurteilung.

1. Eigenschaften eines guten Bieres.

Das zum Genuss gelangende Bier soll klar¹) oder höchstens schwach opalisierend sein. Auf der Oberfläche soll sich beim Ausschenken in ein Glas ein aus kleinen Bläschen bestehender Schaum bilden, der kurze Zeit stehen bleibt und dann erst allmählich zusammenfällt, während aus der Flüssigkeit stets kleine Gasbläschen von Kohlensäure aufsteigen. Der Geschmack muss rein, prickelnd nach Kohlensäure und je nach der Biersorte süss malzig oder hopfenbitter sein. Obergärige Biere dürfen ferner einen säuerlichen Geschmack besitzen, während dieser bei untergärigen Bieren neben der Kohlensäure nicht hervortreten darf. Bezüglich des Kohlensäuregehaltes ist die Art des Bieres massgebend

2. Trübungen des Bieres.

Bei Beurteilung der Trübungen ist zu berücksichtigen, dass jedes zum Genuss gelangende, auch reife Bier Hefezellen in der Schwebe enthält, und dass ein Bier, dessen Trübung ausschliesslich aus Kulturhefe besteht, die sich bei mehrtägigem ruhigen Stehen absetzt, als unreif zu bezeichnen, nicht aber zu beanstanden ist. ⁹)

Auch schwache Eiweisstrübungen und solche von Harz und Gummi sind nicht zu beanstanden, da sie sich nicht immer vermeiden lassen.

Dagegen müssen grössere Ausscheidungen von Stärke und Eiweiss, als von entweder fehlerhaftem Rohstoff oder fehlerhafter Fabrikation herrührend, verworfen werden.

Desgleichen sind Trübungen, die nur von Bakterien und wilden Hefen b herrühren, zu beanstanden. In beiden Fällen zeigt das Bier auch einen abnormen Geschmack.

8. Der Vergärungsgrad.

Der Vergärungsgrad der Biere liegt im allgemeinen zwischen $45-50^{\circ}/_{\circ}$; obergärige Biere sind meistens stärker vergoren als untergärige. Biere mit schwachem Vergärungsgrad sind durchweg weniger haltbar, als stark vergorene Biere; jedoch giebt es von diesen Regeln auch Ausnahmen. Jedenfalls lässt sich eine feste, allgemein gtlltige Regel für den Vergärungsgrad nicht angeben, da derselbe sehr verschiedenen Umständen (dem Rohstoff. der Hefe, dem Gärvorgang und dem Geschmack des Publikums) angepasst werden muss.

- 4. Aus den vorstehendeu Gründen lässt sich für den Gehalt an Rohmaltose bezw. besser an noch vergärbaren Stoffen (S. 551) eine bestimmte Grenzzahl nicht festsetzen.
- 5. Der Stickstoffgehalt in Prozenten des Bierextraktes beträgt durchschnittlich 1% und sinkt selten unter 0,9%; geht er auf 0,6—0,7% herab, so ist die Verwendung von zuckerreichen Ersatzstoffen wahrscheinlich.
- ¹) Einige besondere Biersorten, z. B. Weissbier, pflegen nicht klar zu sein; andere auf der Flasche erzeugten Biere haben einen Bodensatz von Hefe, die sich beim Ausfüllen leicht hebt, aber auch wieder bald zu Boden setzt.
 - ²) Auf Flaschen reifende Biere haben an sich einen Bodensatz.
- ³) Hierbei ist zu berücksichtigen, dass mitunter absichtlich kleinzellige, den wilden Hefen ähnliche Hefen, auch Weinhefen angewendet werden.

Bier. 559

Man kann den Stickstoffgehalt auch auf Trockensubstanz der Stammwürze berechnen; diese enthält unter normalen Verhältnissen $0.4-0.5\,^{\circ}/_{0}$ Stickstoff.

6. Der Aschengehalt des Bieres geht selten über 0.30_{0} hinaus; ein Mehr deutet auf Zusatz von Neutralisationsmitteln hin.

Für den Gehalt an Phosphorsäure, sowie für den an Chlor und Schwefelsäure lässt sich eine Grenzzahl nicht festsetzen; der Gehalt hieran richtet sich ganz nach dem Gehalt der Stammwürze einerseits, als nach dem des Brauwassers andererseits.

Im allgemeinen schwankt der Phosphorsäuregehalt im Bier zwischen 0,06 bis 0,09 $^{\circ}/_{0}$ und geht dem Stickstoffgehalt parallel, so dass derselbe in Prozenten der Trockensubstanz der Stammwürze wie letzterer 0,4—0,5 $^{\circ}/_{0}$ beträgt.

7. Die Gesamtsäure des Bieres überschreitet selten eine Menge, die 3 ccm Normalalkali — bei Weissbier bis zu 5 ccm Normalalkali — für 100 g Bier entspricht; geht die Menge unter 1 ccm Normalalkali hinunter, so ist das Bier der Neutralisation verdächtig.

Flüchtige Säuren, wie Essigsäure, sind zwar spurenweise in jedem Bier vorhanden, sollen aber in untergärigen Bieren kaum nachweisbar bleiben. Obergärige Biere erreichen mitunter einen Gehalt von 0,08% Essigsäure.

8. Der Glyceringehalt eines natürlichen Bieres überschreitet 0,3 g für 100 g Bier nicht. Jedoch soll man sich nach erfolgter Wägung von der Reinheit des Glycerins überzeugen.

9. Bezüglich der Konservierungsmittel ist zu berücksichtigen, dass geringe Mengen schwefliger Säure in jedem Bier vorkommen und vom Schwefeln des Hopfens und der Gerste herrühren können; wenn jedoch deren Menge mehr als 10 mg Baryumsulfat für 200 ccm Bier entspricht, so ist ein künstlicher Zusatz zum Zwecke der Konservierung des Bieres anzunehmen.

Spuren von Salicylsäure können von der Konservierung von Malz und Hopfen, Spuren von Borsäure, wie schon S. 554 gesagt, aus dem Hopfen herrühren. Mehr als eine schwache Reaktion ist jedoch nicht zulässig und sind auch die anderen (S. 548) angeführten Konservierungsmittel, wie ebenso die Neutralisationsmittel, künstliche Färbungen und Hopfen-Ersatzstoffe zu beanstanden.

Wein und dessen Rohstoffe.

I. Weintrauben, Obst- und Beerenfrüchte.

Die Weintrauben bezw. Obst und Beerenobst gelangen wohl nur selten als solche im natürlichen Zustande zur Untersuchung, man verwendet für den Zweck meist nur den ausgepressten Saft bezw. Most.

Sollen indes auch die natürlichen Rohstoffe untersucht werden, so verfährt man:

1. Bei Weintrauben (und Beerenobst) wie folgt:

Die Trauben werden einzeln oder auch insgesamt gewogen, die Beeren vorsichtig abgepflückt, indem man sie in ein darunter stehendes Gefäss so fallen lässt. dass kein Saft verloren geht. Die abgepflückten Kämme und Beeren werden jede für sich zurückgewogen.

Die Beeren werden zunächst leicht zerdrückt, der Saft durch ein Flanelltuch abgeseiht, dann die rückständige Masse in diesem entsprechend stark ausgepresst. der aus Kernen und Schalen bestehende Pressrückstand (oder Trester) vollständig vom Presstuch entfernt und gewogen; die Menge des Saftes ergiebt sich aus der Differenz zwischen Gesamtgewicht der Beeren und des Pressrückstandes.

Saft und Pressrückstand werden getrennt für sich, wie üblich, untersucht und aus der Zusammensetzung derselben, sowie aus dem Mengenverhältnis beider Anteile event. die prozentische Zusammensetzung der ursprünglichen Beeren berechnet.

Zur Wasserbestimmung müssen die Pressrückstände nach S. 239 vorgetrocknet werden; für Saft sind die für Milch bezw. Rübensäfte (S. 357 bezw. 454) angegebenen Vorsichtsmassregeln zu berücksichtigen. Zucker und Säure im Saft werden wie bei Most bestimmt, die übrigen Bestandteile nach den unter "Untersuchung der Futtermittel" (S. 195—232) beschriebenen Methoden.

2. Obst (Äpfel und Birnen).

Diese werden von Stielen befreit, dann gewogen, thunlichst dünn abgeschält, durchgeschnitten, Kerne und Mark herausgenommen und alle 3 Teile zusammen gewogen; das Fruchtfleisch ergiebt sich aus der Differenz. Sollen die Abfälle (Schale, Kern etc.) untersucht werden, so werden sie nach S. 234 vorgetrocknet. gemahlen und so der Analyse unterworfen.

Das Fruchtsleisch dagegen wird mit der Kartoffelreibe sein zerrieben und der Brei direkt wie bei Rübenbrei etc. (S. 443 und ff.) untersucht. Die Untersuchung muss, besonders die auf Zucker und Säure, sehr schnell vorgenommen werden, weil der Obstbrei wie Fruchtsäste überhaupt beim Aufbewahren unter Luftzutritt sich sehr rasch zersetzen.

Für gewöhnlich ist indes mehr daran gelegen, die Menge des Obstsaftes und dessen Zusammensetzung kennen zu lernen. Man wägt zu dem Zweck eine Anzahl

Most. 561

Äpfel oder Birnen ab, zerreibt diese mit einer Reibmaschine, bringt den Brei wie bei Zuckerrüben in ein Flanellpresstuch, presst gehörig aus, wägt den Pressrückstand zurück und erfährt die Saftmenge aus der Differenz. Saft und Pressrückstand (Trester) werden dann wie bereits angegeben weiter untersucht.

II. Most.

Die Untersuchung des Mostes (Wein- wie Obstmost) erstreckt sich in der Praxis meist nur auf die Bestimmung des Zuckers und der Säure. Zu eingehenderen Untersuchungen für wissenschaftliche Zwecke dient die unten (S. 567) für Wein bezw. Süsswein angegebene Vorschrift der amtlichen Anweisung für die chemische Untersuchung des Weines.

Die ausserordentlich rasche und weitgehende Veränderlichkeit des Mostes macht eine sofortige Untersuchung erforderlich. Zur hinlänglichen Haltbarmachung von Mostproben für die Analyse hat P. Kulisch mit Erfolg einen Zusatz von Senföl

Vor der Untersuchung des Mostes ist eine vorherige sorgfältige Filtration erforderlich.

Im nachfolgenden finden nur die in der Praxis üblichen Bestimmungen des Zuckers bezw. der Trockensubstanz aus dem specifischen Gewicht und der Säure ausführlichere Berücksichtigung.

1. Bestimmung des Zuckers.

Der Gehalt an Zucker wird in der Praxis durch Senkwagen, die sog. Mostwagen festgestellt.

1. Die am weitesten verbreitete Mostwage von Oechsle, deren Skala von 51-130° geht, giebt eigentlich nur das specifische Gewicht des Mostes an, indem die beiden ersten Stellen 1,0 als sich stetig wiederholend weggelassen sind, z. B.

950 (Grad) Oechsle bedeutet ein specifisches Gewicht von 1,095

erfahren, muss man geeignete Tabellen nachschlagen. Gall entwarf solche Tabellen, in welchen die den Oechsle'schen Graden entsprechenden Zuckerprozente enthalten sind. Gall berechnete jedoch die Angaben der Oechsle'schen Wage für reine Zuckerlösungen, was für Most nicht zulässig ist, weil er neben Zucker noch eine Menge sonstiger Stoffe enthält; die Gall'schen Zuckerprozente sind daher zu hoch gegriffen.

C. W. Schmidt-Achert hat die Oechsle'sche Mostwage dahin abgeändert, dass sie auf der einen Seite die Oechsle'schen Grade, auf der anderen Zuckerprozente angiebt. Ein in dem Cylinder der gläsernen Senkwage angebrachtes Thermometer zeigt rechts die Temperatur der Flüssigkeit an, während sich links ein Korrektionstäfelchen befindet. Die Normaltemperatur ist gleich dem Nullpunkt auf dem Korrektionstäfelchen. Weicht die Temperatur des Mostes von der Normaltemperatur ab, so hat man für jeden Grad über oder unter dem Nullpunkt jenes Täfelchens an der Zuckerprozentskala $^{1}/_{10}$ $^{0}/_{0}$ zuzuzählen oder abzuziehen, und zuzusehen, wie viel Oechsle'sche Grade der durch Rechnung gefundenen Zuckermenge entsprechen.

A. Halenke und W. Möslinger¹) haben durch Vergleich genau (pyknometrisch) ermittelter Oechslegrade mit sorgfältig (im Vakuum) ausgeführten Trockensubstanzbestimmungen in denselben Mosten gefunden, dass von 50-1100

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1895, Bd. 34, S. 263. Landwirtschaftliche Stoffe, 2. Auflage.

Oechsle je 1° Oechsle bei 15° im Mittel 0,2637 g (0,2633—0,2639) Trockensubstanz entspricht und haben nach den von ihnen ermittelten Zahlen eine Tabelle für die Trockensubstanzbestimmung aus dem specifischen Gewichte entworfen, die in der Tabelle XIX am Schlusse im Zusammenhang mit den Angaben der 4 gebräuchlichsten Mostwagen aufgenommen ist.

- 2. Die von v. Babo konstruierte Klosterneuburger Mostwage ist ein Saccharometer, dessen Skala die Zuckerprozente direkt annähernd richtig angiebt. Da auf $17^{\,0}/_{0}$ Zucker im Most durchschnittlich ca. $3^{\,0}/_{0}$ sonstiger Mostbestandteile kommen, so brachte v. Babo bei der Klosterneuburger Mostwage diese $3^{\,0}/_{0}$ der Art in Abrechnung, dass er an der Skala derselben $17^{\,0}/_{0} = 20^{\,0}/_{0}$ eines für reine Zuckerlösungen bestimmten Saccharometers setzte und die 20 Grade in 17 Teile teilte.
- 3. Das Balling'sche Saccharometer giebt den Extraktgehalt der Flüssigkeiten an; man muss daher, um den Zuckergehalt aus demselben zu erfahren, für die Menge der sonstigen Extraktstoffe gewisse Abzüge machen.
- 4. Die Wagner'sche Mostwage, welche ebenfalls in Gebrauch ist, enthält eine den Graden des Beaumé'schen Aräometers entsprechende willkürliche Skala.

Tabelle No. XIX am Schluss enthält eine vergleichende Zusammenstellung der Angaben dieser 4 zur Zeit verwendeten Mostwagen.

Beim Gebrauch der Mostwagen, die von zuverlässigen Mechanikern bezogen werden sollten, ist darauf zu achten, dass der Most keine suspendierten Teilchen (wie Beerenfleisch, Hülsenreste, Beerenstiele etc.) enthält und thunlichst frisch, d. h. noch nicht in Gärung und kohlensäurehaltig ist, event. muss die Kohlensäure durch ganz gelindes Erwärmen und Schütteln entfernt werden. Auch soll der Most die für jede Wage bestimmte Normal-Temperatur (meistens 17,5° C. oder 14° R.) haben. Hält es schwer, den anders temperierten Most auf diese Temperatur zu bringen, so muss für die Oechsle'sche Wage für je 4 Temperaturgrade Réaumur über 14° R. ein Grad Oechsle zugezählt und umgekehrt für je 4 Temperaturgrade Réaumur unter 14° R. je ein Grad Oechsle in Abzug gebracht werden, während bei der Klosterneuburger Wage für je 2° über oder unter 14° R. $^{1}/_{10}$ ° zuzuzählen bezw. abzuziehen ist.

Soll der Zuckergehalt des Mostes genau bestimmt werden, so verfährt man wie bei Wein (S. 574), sollen Dextrose und Lävulose getrennt bestimmt werden nach Halenke und Möslinger (S. 219).

2. Bestimmung der Säure.

Da die von Halenke und Möslinger für die Bestimmung der Säure im Moste ausgearbeitete verbesserte Methode in die amtliche Anweisung aufgenommen ist, sei hier auf dieselbe verwiesen (vergl. S. 571).

1 ccm $^{1}/_{4}$ -N-Lauge entspricht 0,01875 g Weinsäure oder 0,01675 g Äpfelsäure. 1 , $^{1}/_{10}$, , 0,0075 , , , 0,0067 , ,

Anleitung für die zollamtliche Untersuchung von Verschnitt-Wein und -Most auf den Alkohol-, beziehungsweise Fruchtzuckergehalt und Extraktgehalt.

Die Untersuchung der Verschnitt-Weine und -Moste hat sich auf die Ermittelung des Gehalts an Alkohol, Extrakt und Zucker zu erstrecken. Bei fertigem Wein (reinem vergorenen Traubensaft) kann von der Bestimmung des Zuckergehaltes abgesehen werden.

I. Entnahme und Vorbereitung der Proben.

Die Proben für die Untersuchung sind, soweit nicht nach den bestehenden Bestimmungen Erleichterungen zulässig sind, ans jedem Kesselwagen beziehungsweise aus

Most. 563

mindestens der Hälfte der Gebinde einer zur Abfertigung gestellten Sendung zu entnehmen, und zwar mittelst Stechhebers in einer Menge von je etwa $^4/_{10}$ Liter. Eine Vermischung der Proben mit einander ist nicht zulässig, es muss vielmehr jede einzelne Probe für sich untersucht werden.

Die Proben sind von ihrem etwaigen Kohlensäuregehalt durch wiederholtes kräftiges Schütteln möglichst zu befreien und, wenn sie nicht klar erscheinen, demnächst durch ein doppeltes Faltenfilter von Papier zu filtrieren. Bei Mosten geht dem Filtrieren ein Durchseihen durch ein reines trockenes Tuch voraus. An diese Vorbereitung der Proben muss die eigentliche Untersuchung unmittelbar angeschlossen werden.

II. Ausführung der Untersuchung.

Soweit bei der Untersuchung Spindelungen stattfinden, sind die in der "Tafel zur zollamtlichen Abfertigung von Verschnitt-Weinen und -Mosten" enthaltenen Vorschriften massgebend.

Die Untersuchung umfasst:

- 1. die Spindelung der Probe;
- 2. die Destillation der Probe und die Spindelung des Destillats;
- 3. die Titrierung der Probe mit Fehling'scher Lösung.

Die Titrierung (Ziffer 3) erfolgt nur dann, wenn der Zuckergehalt der Flüssigkeit bestimmt werden soll.

1. Spindelung der Probe.

Nachdem die Probe nach Ziffer I vorbereitet ist, wird zunächst die Spindelung derselben nach Massgabe von § 1 der der Tafel vorgedruckten Einleitung vorgenommen.

Als Spindeln dienen Alkoholometer bezw. Saccharometer, je nachdem die Probe eine geringere oder grössere Dichte hat als Wasser. Als Standglas benutzt man das dem Destillierapparat zur Untersuchung der Liqueure, Essenzen u. s. w. beigegebene Messglas.

2. Destillation der Probe und Spindelung des Destillats.

Demnächst erfolgt die Destillation eines Teils der Probe nach Massgabe der Vorschriften, betreffend die Abfertigung von Liqueuren, Fruchtsäften, Essenzen, Extrakten und dergl. 1) Dabei kommen jedoch der Zusatz von Salz, die starke Verdünnung und das Durchschütteln in der hierzu dienenden Bürette vor der Destillation in Wegfall. Vielmehr wird in folgender Weise verfahren: Man misst von der Probe in dem Messglas 100 ccm ab, giesst diese in den Siedekolben, füllt etwa die Hälfte des Messglases mit Wasser nach, fügt eine Messerspitze Tannin hinzu und destilliert. Nachdem das Destillat nahezu die Marke des als Vorlage dienenden Messglases erreicht hat und genau bis zu dieser Marke mit Wasser aufgefüllt ist, wird gehörig umgeschüttelt und die Spindelung mittelst der Alkoholometer vorgenommen (§ 1 der der Tafel vorgedruckten Einleitung).

3. Titrierung mit Fehling'scher Lösung.

Nach erfolgter Destillation und Spindelung des Destillats wird bei Mosten stets, bei Weinen nur, wenn es aus besonderen Gründen notwendig erscheint (z. B. wenn es zweifelhaft ist, ob der Wein vollständig vergoren ist), zur Bestimmung des Zuckergehaltes durch Titrierung der Probe mit Fehling'scher Lösung geschritten. Hierzu wird der bei der Destillation nicht verwendete Teil der Probe benutzt. Da nur dann ein hinreichend genaues Ergebnis erzielt werden kann, wenn die Flüssigkeit nicht mehr als 1% Zucker enthält, so ist nötigenfalls der zur Titrierung bestimmte Teil der Probe vorher zu verdünnen. Einen Anhalt für den Grad der vorzunehmenden Verdünnung liefert die Menge des Gesamtextraktes (einschliesslich allen Zuckers). Diese Menge ist nach Ziffer III 3 zu berechnen. Diese Berechnung muss daher vor der Bestimmung des Zuckergehaltes vorgenommen werden. Die Verhältniszahl für die Verdünnung, das heisst die Zahl, welche

¹⁾ Vergl. Zeitschr. f. anal. Chemie, Bd. 31 A. V. uud E 10.

angiebt, wie weit die Verdünnung vorgenommen werden muss, ergiebt sich, wenn man von der berechneten und nach oben auf ganze Einheiten abgerundeten Zahl für den Gesamtextrakt 3 abzieht. Enthält die Probe z. B. $10.8\,^{\circ}/_{\circ}$, also abgerundet $11\,^{\circ}/_{\circ}$ Gesamtextrakt, so ist dieselbe 11-3, also 8 Mal zu verdünnen.

Die Verdünnung wird in Verbindung mit dem Eindampfen (zum Zweck der Entfernung des Alkohols) und Entfärben vorgenommen. Man füllt von der Probe in eine gehörig gereinigte und getrocknete, oder mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ausgespülte Bürette so viel, dass die Flüssigkeit einige Centimeter über der obersten mit () bezeichneten Marke steht, und lässt durch den Hahn in das ursprüngliche Gefäss wieder so viel ab, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche diese Marke O genau erreicht. Aus der Bürette lässt man dann so viel Kubikcentimeter in eine Porzellanschale fliessen, als die Division von 100 durch die Verhältniszahl für die Verdünnung angiebt, in obigem Beispiel $\frac{100}{8}$, das ist 12,5 ccm. Fasst die Bürette von der O-Marke ab nicht die hiernach erforderliche Menge Flüssigkeit, so wird sie so oft in der vorbeschriebenen Weise gefüllt und entleert, als nötig ist, um die erforderliche Anzahl Kubikcentimeter in die Schale zu bringen.

Beträgt die Verhältniszahl mehr als 2, so ist in die Schale so viel Wasser nachzufüllen, bis die Gesamtmenge der Flüssigkeit nahezu 50 ccm erreicht hat, in obigem Beispiel also 37,5 ccm.

Nun stellt man die Schale auf ein Wasserbad, d. h. eine Schale mit Wasser, welches zum Sieden gebracht wird, und fügt, je nach der Menge und Färbung der Flüssigkeit, eine oder mehrere Messerspitzen gepulverter, möglichst kalkfreie Tierkohle hinzu, um die rote Farbe der Flüssigkeit vollständig zu beseitigen. Dann wird bis auf etwa 1/3 eingedampft unter häufigem vorsichtigen Umrühren mit einem Glasstab, welcher während des Eindampfens in der Schale verbleiben muss. Hierauf setzt man etwa 10 ccm heisses Wasser hinzu, rührt um und filtriert, indem man die Flüssigkeit den Glasstab entlang auf das Filter giesst, in ein 100 ccm fassendes Kölbchen. Dann spült man die Schale zur Gewinnung des Restes und zum Auslaugen der Tierkohle mehrmals mit geringen Mengen kochend heissen Wassers aus und giesst dieses an dem Glasstab jedesmal auf das Filter, so lange fortfahrend, bis das untergestellte Kölbehen nahezu bis zur Marke gefüllt ist. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, füllt man noch mit Wasser genau bis zur Marke auf, schüttelt durch und beschickt mit der Flüssigkeit die inzwischen gereinigte und getrocknete Bürette in der vorher beschriebenen Weise. Hierauf giebt man aus einer mit Seignettesalz-Natronlauge und einer anderen mit Kupfervitriollösung (den beiden Teilen der nach Soxhlet hergestellten Fehling'schen Lösung) gefüllten Bürette je 5 ccm in einen Kochkolben von etwa 1/5 l Inhalt. Nach Zusatz von etwa 40 ccm Wasser erhitzt man zum Sieden und lässt die verdünnte Zuckerlösung aus der Bürette in die heisse Mischung in der Weise fliessen, dass anfangs einige Kubikcentimeter auf einmal hineingelangen, später der Zufluss nur in einzelnen Tropfen erfolgt. Der Zusatz in Tropfen beginnt, sobald die ursprünglich dunkelblaue Farbe der Mischung beim Kochen in ein helles Blau übergeht. Sollte die erstmalige Füllung der Bürette hierzu nicht hinreichen, so sind weitere Füllungen vorzunehmen. Nach dem Zusatz eines jeden Tropfens wird bis zum Aufkochen erhitzt und die Farbe der Mischung durch Betrachten gegen einen weissen Untergrund beobachtet. Ist die blaue Farbe eben nicht mehr erkennbar, so liest man an der Teilung der Bürette die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Znckerlösung bis auf 1'10 ccm genau ab.

III. Berechnung der Ergebnisse.

Die Berechnung der Ergebnisse erfolgt mit Hilfe der "Tafel zur zollamtlichen Abfertigung von Verschnitt-Weinen und -Mosten" nach Massgabe der folgenden Bestimmungen:

1. Die wahren Alkoholometer- bezw. Saccharometerprozente der unveränderten Probe werden aus der Tafel 1 bezw. der Bemerkung in der Einleitung § 2 Ziffer 2 entnommen, je nachdem die Spindelung dieser Probe mit einem Alkoholometer oder einem Saccharometer erfolgt ist.

- 2. Der wahre Alkoholgehalt des Destillats in Volumprozenten wird aus der Tafel 1 entnommen.
- 3. Aus der Tafel 2 bezw. 3 entnimmt man mit Hilfe der wahren Alkoholometerbezw. Saccharometerprozente der unveränderten Probe (Ziffer 1) und des wahren Alkoholgehalts des Destillats (Ziffer 2) den Gesamtextrakt (einschliesslich allen Zuckers).
- 4. Der Zuckergehalt ist aus der Verhältniszahl für die vorgenommene Verdünnung und der Zahl der bei der Titrierung verbrauchten Kubikcentimeter Zuckerlösung aus Tafel 4 zu entnehmen.

Beträgt die nach Ziffer 4 ermittelte Zahl für den Zuckergehalt nicht mehr als 2,5 g im Liter, so geben die nach Ziffer 2 und 3 ermittelten Zahlen bereits den ganzen Alkoholgehalt bezw. den eigentlichen Extraktgehalt. Beträgt diese Zahl für den Zuckergehalt mehr als 2,5, so zieht man zunächst 2,5 davon ab. Der so verbleibende Überschuss wird von der nach Ziffer 3 ermittelten Zahl für den Gesamtextrakt in Abzug gebracht; man bekommt dadurch den eigentlichen Extraktgehalt, d. h. den Gehalt an Extrakt ausschliesslich des Zuckers. Ferner entnimmt man mit demselben Überschuss aus der Tafel 5 den entsprechenden Alkoholgehalt und zählt diesen zu dem unter Ziffer 2 ermittelten Alkoholgehalt des Destillats hinzu; man erhält dadurch den ganzen Alkoholgehalt des dem untersuchten Moste oder unvollständig vergorenen Weine entsprechenden fertigen Weines.

Der ermässigte Zollsatz tritt ein, sobald der ganze Alkoholgehalt mindestens 12 Volumenprozente und der eigentliche Extraktgehalt mindestens 28 g im Liter beträgt.

III. Wein.

Nach den Erlassen der Ministerien der Einzelstaaten sind die vom Bundesrat am 11. Juni 1896 festgestellten Vorschriften für die chemische Untersuchung des Weines bei allen in behördlichem Auftrage vorzunehmenden Untersuchungen zu Grunde zu legen, während die zu wissenschaftlichen Zwecken dienenden Untersuchungen selbstverständlich davon nicht betroffen werden.

Bei den nach der Anweisung vorzunehmenden Untersuchungen sollen wenigstens diejenigen Geräte, welche unmittelbar zur Abmessung bestimmter Mengen dienen, geaicht sein. Im nachfolgenden geben wir die Vorschriften dieser amtlichen Anweisung im Wortlaut wieder. Ergänzungen, die uns bei der Bestimmung der einzelnen Bestandteile erforderlich schienen, sind als "Anmerkungen des Verfassers" angefügt und die Apparate¹) durch Abbildungen erläutert.

Eine ausführliche Bearbeitung hat die "chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines" unter Zugrundelegung der amtlichen "Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines" durch K. Windisch²) erfahren, dessen Ausführungen und Erläuterungen wir im nachfolgenden vielfach gefolgt sind.

Diejenigen Untersuchungsmethoden, für welche in der amtlichen Anweisung Vorschriften nicht gegeben sind, wurden, soweit dieselben häufiger erforderlich sind, am Schluss der amtlichen Anweisung angefügt.

A. Amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines.

1. Von jedem Wein, welcher einer chemischen Untersuchung unterworfen werden soll, ist eine Probe von mindestens $1^1/2$ Liter zu entnehmen. Diese Menge genügt für die in der Regel auszuführenden Bestimmungen (s. No. 1). Der Mehrbedarf für anderweite Untersuchungen ist von der Art der letzteren abhängig.

¹⁾ Die geaichten Apparate können von den Firmen: Dr. Rob. Muencke in Berlin, C. Gerhardt in Bonn, E. Leybolds Nachfolger, Köln a. Rh. und anderen Firmen etc. bezogen werden.

³) K. Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin bei Julius Springer 1896.

- 2. Die zu verwendenden Flaschen und Korke müssen vollkommen rein sein. Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in welchen etwa vorhandene Unreinlichkeiten nicht erkannt werden können, dürfen nicht verwendet werden.
- 3. Jede Flasche ist mit einem das unbefugte Öffnen verhindernden Verschlusse und einem anzuklebenden Zettel zu versehen, auf welchem die zur Feststellung der Identität notwendigen Vermerke angegeben sind. Ausserdem ist gesondert anzugeben: die Grösse und der Füllungsgrad der Fässer und die äussere Beschaffenheit des Weines; insbesondere ist zu bemerken, wie weit etwa Kahmbildung eingetreten ist.
- 4. Die Proben sind sofort nach der Entnahme an die Untersuchungsstelle zu befördern; ist eine alsbaldige Absendung nicht ausführbar, so sind die Flaschen an einem vor Sonnenlicht geschützten, kühlen Orte liegend aufzubewahren. Bei Jungweinen ist wegen ihrer leichten Veränderlichkeit auf besonders schnelle Beförderung Bedacht zu nehmen.
- 5. Zum Zweck der Beurteilung der Weine sind die Prüfungen und Bestimmungen in der Regel auf folgende Eigenschaften und Bestandteile jeder Weinprobe zu erstrecken:
 - 1. Specifisches Gewicht,
 - 2. Alkohol,
 - 3. Extrakt,
 - 4. Mineralbestandteile,
 - 5. Schwefelsäure bei Rotweinen,
 - 6. Freie Säuren (Gesamtsäure),
 - 7. Flüchtige Säuren,
 - 8. Nichtstüchtige Säuren,
 - 9. Glycerin,
 - 10. Zucker,
 - 11. Polarisation,
 - 12. Unreinen Stärkezucker, qualitativ,
 - 13. Fremde Farbstoffe bei Rotweinen.

Unter besonderen Verhältnissen sind die Prüfungen und Bestimmungen noch auf nachbezeichnete Bestandteile auszudehnen:

- Gesamtweinsteinsäure, freie Weinsteinsäure, Weinstein und an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure,
 - 15. Schwefelsäure bei Weissweinen,
 - 16. Schweflige Säure,
- 17. Saccharin,
- 18. Salicylsäure, qualitativ,
- 19. Gummi und Dextrin, qualitativ,
- 20. Gerbstoff,
- 21. Chlor,
- 22. Phosphorsäure,
- 23. Salpetersäure, qualitativ,
- 24. Baryum,
- 25. Strontium,
- 26. Kupfer.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der angegebenen Reihenfolge aufzuführen. Bei dem Nachweis und der Bestimmung solcher Weinbestandteile, welche hier nicht aufgeführt sind, ist stets das angewandte Untersuchungsverfahren anzugeben.

- 6. Als Normaltemperatur wird die Temperatur von 15° festgesetzt; mithin sind alle im Folgenden vorgeschriebenen Abmessungen des Weines bei dieser Temperatur vorzunehmen und sind die Ergebnisse hierauf zu beziehen. Trübe Weine sind vor der Untersuchung zu filtrieren; liegt ihre Temperatur unter 15°, so sind sie vor dem Filtrieren mit den ungelösten Teilen auf 15° zu erwärmen und umzuschütteln.
- 7. Die Mengen der Weinbestandteile werden in der Weise ausgedrückt, dass angegeben wird, wieviel Gramme des gesuchten Stoffes in 100 ccm Wein von 15° gefunden worden sind.

00

Ausführung der Untersuchungen.

1. Bestlimmung des specifischen Gewichtes.

Das specifische Gewicht des Weines wird mit Hülfe des Pyknometers bestimmt.

Als Pyknometer ist ein durch einen Glasstopfen verschliessbares (Fig. 191) oder mit becherförmigem Aufsatz für Korkverschluss verschenes Fläschchen (Fig. 190) von etwa 50 ccm Inhalt mit einem etwa 6 cm langen, ungefähr in der Mitte mit einer eingeritzten Marke von nicht mehr als 6 mm lichter Weite anzuwenden.

Das Pyknometer wird in reinem und trockenem Zustande leer gewogen, nachdem es 1/4—1/2 Stunde im Wagenkasten gestanden hat. Dann wird es, gegebenenfalls mit

Hülfe eines fein ausgezogenen Glockentrichters (Fig. 192), bis über die Marke mit destilliertem Wasser gefüllt und in ein Wasserbad von 15° gestellt. Nach halbstündigem Stehen in dem Wasserbade wird das Pyknometer herausgehoben, wobei man nur den oberen leeren Teil des Halses anfaset, und die Oberfläche des Wassers auf die Marke einstellt. Letzteres geschieht durch Eintauchen kleiner Stäbchen oder Streifen aus Filtrierpapier, welche das über der Marke stehende Wasser aufsaugen. Die Oberfläche des Wassers bildet in dem Halse des Pyknometers eine nach unten gekrümmte Fläche; man stellt die Flüssigkeit in dem Pyknometerhalse am besten in der Weise ein, dase bei durchfallendem Lichte der schwarze Rand der gekrümmten Oberfläche die Pyknometermarke eben Nachdem man den inneren Hals des Pyknometers mit Stäbchen aus Filtrierpapier gereinigt hat, setzt man den Stopfen auf, trocknet das Pyknometer äusserlich ab, stellt es 1/2 Stunde in den Wagenkasten und wägt. Die Bestimmung

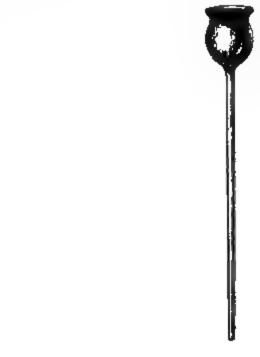


Fig. 190. Fig. 191. Fig. 192.

des Wasserinhaltes des Pyknometers ist dreimal auszuführen und ans den drei Wägungen das Mittel zu nehmen.

Nachdem man das Pyknometer entleert und getrocknet oder mehrmals mit dem zu untersuchenden Weine ausgespült hat, füllt man es mit dem Weine und verfährt genau in derselben Weise wie bei der Bestimmung des Wasserinhaltes des Pyknometers; besonders ist darauf zu achten, dass die Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche stets in derselben Weise geschieht.

Die Berechnung des specifischen Gewichtes geschieht nach folgender Formel.

Bedentet:

a das Gewicht des leeren Pyknometers,

b das Gewicht des bis zur Marke mit Wasser gefüllten Pyknometers,

e das Gewicht des bis zur Marke mit Wein gefüllten Pyknometers,

во ist das specifische Gewicht s des Weines bei 15°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

$$s = \frac{c - a}{b - a}$$

Der Nenner dieses Ausdrucks, das Gewicht des Wasserinhaltes des Pyknometers ist bei allen Bestimmungen mit demselben Pyknometer gleich; wenn das Pyknometer indes längere Zeit in Gebrauch gewesen ist, müssen die Gewichte des leeren und des mit Wasser gefüllten Pyknometers von neuem bestimmt werden, da sich diese Gewichte mit der Zeit nicht unerheblich ändern können.

Anmerkung. Die Berechnung wird wesentlich erleichtert, wenn man ein Pyknometer anwendet, welches bis zur Marke genau 50 g Wasser fasst. Das Auswägen des Pyknometers geschieht in folgender Weise. Man bestimmt das Gewicht des Pyknometers

in leerem, reinem und trockenem Zustande, wägt dann genau 50 g Wasser ein, stellt das Pyknometer 1 Stunde in ein Wasserbad von 15° und ritzt an der Oberfläche der Flüssigkeit im Pyknometerhalse eine Marke ein. Das Auswägen des Pyknometers muss stets von dem Chemiker selbst ausgeführt werden. Bei Anwendung eines genau 50 g Wasser fassenden Pyknometers ist in der oben gegebenen Formel b— a = 50 und s = 0,02 (c—a).

2. Bestimmung des Alkohols.

Der zum Zweck der Bestimmung des specifischen Gewichtes (No. 1) im Pyknometer enthaltene Wein wird in einen Destillierkolben von 150—200 ccm Inhalt übergeführt und das Pyknometer dreimal mit wenig Wasser nachgespült. Man giebt zur Verhinderung etwaigen Schäumens ein wenig Tannin in den Kolben und verbindet diesen durch Gummistopfen und Kugelröhre mit einem Liebig'schen Kühler; als Vorlage benutzt man das Pyknometer, in welchem der Wein abgemessen worden ist. Nunmehr destilliert man, bis etwa 35 ccm Flüssigkeit übergegangen sind, füllt das Pyknometer mit Wasser bis nahe zum Halse auf, mischt durch quirlende Bewegung so lange, bis Schichten von verschiedener Dichtigkeit nicht mehr wahrzunehmen sind, stellt die Flüssigkeit ¹/₂ Stunde in ein Wasserbad von 15° und fügt mit Hilfe eines Haarröhrchens vorsichtig Wasser von 15° zu, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche gerade die Marke berührt. Dann trocknet man den leeren Teil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrierpapier, wägt und berechnet das specifische Gewicht des Destillates in der unter No. 1 angegebenen Weise. Die diesem specifischen Gewichte entsprechenden Gramme Alkohol in 100 ccm Wein werden aus der zweiten Spalte der als Anlage beigegebenen Tafel I (vergl. Anhang Tafel XVII) entnommen.

Anmerkung. Bei der Untersuchung von Verschnittweinen ist der Alkohol in Volumprozenten nach Massgabe der dritten Spalte der Tafel I anzugeben.

Anmerkung des Verfassers:

Um den Inhalt des Pyknometers leichter in den Kolben überzuführen, bedient man sich nach K. Windisch eines gebogenen, beiderseits offenen Glasröhrchens von nebenstehender Form (Fig. 193).

Man hält das Röhrchen an dem erweiterten Ende mit dem Finger zu, taucht den freien Schenkel in das Pyknometer und entleert den Inhalt desselben (nach dem Umdrehen des Pyknometers samt Röhrchen und Lüften des Fingers) in den Destillationskolben. Das Röhrchen, in dessen Inneres hierbei keine Flüssigkeit gelangt, wird äusserlich mit Wasser abgespült.

Als Destillationsvorlage bedient man sich am besten des Pyknometers mit dem becherförmigen Aufsatz (Fig. 190).



Fig. 193.

8. Bestimmung des Extraktes (Gehaltes an Extraktstoffen).

Unter Extrakt (Gesamtgehalt an Extraktstoffen) im Sinne der Bekanntmachung vom 29. April 1892 (Reichs-Gesetzbl. S. 600) sind die ursprünglich gelöst gewesenen Bestandteile des entgeisteten und entwässerten ausgegorenen Weines zu verstehen.

Da das für die Bestimmung des Extraktgehalts zu wählende Verfahren sich nach der Extraktmenge richtet, so berechnet man zuuächst den Wert von x aus nachstehender Formel:

$$x = 1 + s - s_1$$
.

Hierbei bedeutet

- s das specifische Gewicht des Weines (nach No. 1 bestimmt),
- s₁ das specifische Gewicht des alkoholischen, auf das ursprüngliche Mass aufgefüllten Destillats des Weines (nach No. 2 bestimmt).

Die dem Werte von x nach Massgabe der Tafel (vergl. Anhang XVIII) entsprechende Zahl E wird aus der zweiten Spalte dieser Tafel entnommen.

a) Ist E nicht grösser als 3, so wird die endgültige Bestimmung des Extraktes in folgender Weise ausgeführt. Man setzt eine gewogene Platinschale von etwa 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf ein Wasserbad mit lebhaft kochendem Wasser und lässt aus einer Pipette 50 ccm Wein von 15° in dieselbe fliessen. Sobald der Wein bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft ist,

setzt man die Schale mit dem Rückstande 21 Stunden in einen Trockenkasten, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, lässt dann im Exsikkator erkalten und findet durch Wägung den genauen Extraktgehalt.

b) Ist E grösser als 3, aber kleiner als 4, so lässt man aus einer Bürette in die beschriebene Platinschale eine so berechnete Menge Wein fliessen, dass nicht mehr als 1,5 g Extrakt zur Wägung gelangen, und verfährt weiter, wie unter No. 3a angegeben.

Berechnung zu a und b. Wurden aus a Kubikcentimeter Wein, b Gramm Extrakt erhalten, so sind enthalten:

$$x = 100 \frac{b}{a}$$
 Gramm Extrakt in 100 ccm Wein.

c) Ist E gleich 4 oder grösser als 4, so giebt diese Zahl endgültig die Gramme Extrakt in 100 cem Wein an.

Um einen Wein, der seiner Benennung nach einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, nach Massgabe der Bekanntmachung vom 29. April 1892 zu beurteilen und demgemäss den Extraktgehalt des vergorenen Weines (s. No. 3 Absatz 1) zu ermitteln, sind die bei der Zuckerbestimmung (vergl. No. 10) gefundenen Zahlen zu Hilfe zu nehmen. Beträgt danach der Zuckergehalt mehr als 0,1 g in 100 ccm Wein, so ist die darüber hinausgehende Menge von der nach No. 3a, 3b oder 3c gefundenen Extraktzahl abzuziehen Die verbleibende Zahl entspricht dem Extraktgehalt des vergorenen Weines

Da auch die im Abschnitte a gegebenen Vorschriften nicht hinreichend zergliedert sind, um Differenzen bei der Extraktbestimmung auszuschliessen, so hat die Kommission zur Bearbeitung einer deutschen Weinstatistik unter genauer und voller Berücksichtigung des obigen Abschnittes 3a der amtlichen Anweisung folgendes Verfahren vorgeschlagen:¹)

Anmerkung des Verfassers:

50 ccm Wein von 15° werden in einer Platinschale von 85 mm oberem Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf lebhaft kochendem Wasserbade, das mit Ring oder Ausschnitt von 60 mm lichtem Durchmesser versehen ist, an einem zugfreien Orte bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft. Diese Operation nimmt etwa 40 Minuten in Anspruch. Gegen Ablauf dieser Zeit beobachtet man unausgesetzt das Fortschreiten der Eindampfung und sorgt, sobald der Wein schwieriger fliesst, durch öfteres Neigen der Schale nach allen Seiten nach Möglichkeit dafür, dass alle Teile des Schaleninhalts durch den noch herumfliessenden Anteil immer aufs neue benetzt werden bis zum Eintritt des Endpunktes der Abdampfung. Letzterer ist erreicht, sobald die Flüssigkeit sich durch das Neigen der Schale nicht mehr sofort, sondern erst nach kurzem Warten zu einem langsam fliessenden Tropfen vereinigen lässt. Alsdann wird die Schale aussen abgetrocknet und in die Zelle des unten beschriebenen Trockenschrankes, dessen Wasser sich bereits im Sieden befindet, gebracht. Nach 21/2 stündigem Erhitzen, während dessen der Wasserstand unverändert bleiben muss und die Zelle nicht geöffnet worden sein darf, wird die Schale so rasch als möglich mit Deckel, Glas- oder Glimmerplatte bedeckt herausgenommen und nach dem Erkalten im Exsikkator sofort gewogen.

Da namentlich die Einrichtung des Trockenschrankes von wesentlichstem Einflusse auf die Übereinstimmung der Ergebnisse ist, so hat die oben genannte Kommission den folgenden Zellentrockenschrank,²) dessen Anordnungen und Ausmessungen sich als die zweckmässigsten bewährt haben, empfohlen (Fig. 194 S. 570).

Die einzelnen Zellen sind im Lichten 100 mm tief, 100 mm breit und 50 mm hoch. Sämtliche Zellen befinden sich ganz und beständig unter lebhaft siedendem Wasser, zu welchem Zwecke der Trockenschrauk mit Vorrichtung für gleichbleibenden Wasserstand oder mit Rückflusskühler und mit ausreichender Heizvorrichtung versehen ist. Unter dieser Voraussetzung erscheint es unerheblich, wie viele solcher Zellen zu einem Schranke vereinigt sind. Die in festen Scharnieren und Angeln gehenden Thürchen sind auf der Innen-

¹⁾ W. Möslinger, Extraktbestimmung im Weine. Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1896, Bd. 3, S 286.

^{*)} Derartige Trockenschränke mit 2, 4 und mehr Zellen können von der Firma C. Desaga in Heidelberg bezogen werden.

0.0

seite mit Asbest ausgekleidet, wodurch zugeich die nötige Dichtung bewirkt ist, und führen behufs Ventilation in der Höhe des Bodens und der Decke der Zelle je eine Horizontalreihe von drei kreisrunden Löchern von 2 mm Durchmesser. Im Asbest sind diese Löcher

etwas weiter ausgeschnitten. Zum Schutze der Thürenseite gegen die von der Flamme aufsteigenden Verbrennungsgase ist über die ganze Breite des Schrankes in der Verlängerung der Unterseite ein etwa 45 mm breites Schutzblech augebracht. Die Schalen sitzen nicht unmittelbar auf dem Boden der Zellen auf, sondern werden von je einem etwa 10 mm hohen Dreifüsschen getragen, welches symmetrisch in der Zelle befestigt werden kann.

4. Bestimmung der Mineralbestandteile.

Enthält der Wein weniger als 4 g Extrakt in 100 ccm, so wird der nach No. 3 a oder 3 b erhaltene Extrakt vorsichtig verkohlt, indem man eine kleine Flamme unter der Platinschale hin und her bewegt. Die Kohle wird mit einem dicken Platindraht zerdrückt und mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wässerigen Aus-

Fig. 194. Trockenschrank für Extraktbestimmungen im Wein.

zug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem geringen Aschengchalte in ein Bechergläschen. Nachdem die Kohle vollständig ausgelaugt ist, giebt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie vollständig. Wenn die Asche weiss geworden ist, gieset man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück. verdampft dieselbe zur Trockne, benetzt den Rückstand mit einer Lösung von Ammonium-karbonat, glüht ganz schwach, lässt im Exsikkator erkalten und wägt. (Vergl. S 187)

Enthält der Wein 4 g oder mehr Extrakt in 100 ccm, so verdampft man 25 ccm des Weines in einer geräumigen Platinschale und verkohlt den Rückstand sehr vorsichtig; die stark aufgeblähte Kohle wird in der vorher beschriebenen Weise weiter behandelt.

Berechnung Wurden aus a Kubikcentimeter Wein b Gramm Mineralbestandteile erhalten, so sind enthalten:

 $x = 100 \frac{b}{a}$ Gramm Mineralbestandteile in 100 ccm Wein.

5. Bestimmung der Schwefelsäure in Rotweinen.

Drahtnetz bis zum beginnenden Kochen erhitzt; dann fügt man heisse Chlorbaryumlösung (1 Teil krystallisiertes Chlorbaryum in 10 Teilen destilliertem Wasser gelöst) zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man lässt den Niederschlag absetzen und prüft durch Zusatz eines Tropfens Chlorbaryumlösung zu der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit, ob die Schwefelsäure vollständig ausgefällt ist. Hierauf kocht man das Ganze nochmals auf, lässt dasselbe 6 Stunden in der Wärme stehen, giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter von bekanntem Aschengehalte, wäscht den im Becherglase zurückbleibenden Niederschlag wiederholt mit heissem Wasser aus, indem man jedesmal absetzen lässt und die klare Flüssigkeit durch das Filter giesst, bringt zuletzt den Niederschlag auf das Filter und wäscht so lange mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Trübung mehr erzeugt. Filter und Niederschlag werden getrocknet, in einem gewogenen Platin-

tiegel verascht und geglüht; hierauf befeuchtet man den Tiegelinhalt mit wenig Schwefelsäure, raucht letztere ab, glüht schwach, lässt im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung. Wurden aus 50 ccm Wein a Gramm Baryumsulfat erhalten, so sind enthalten:

x = 0.6869 a Gramm Schwefelsäure (SO₃) in 100 ccm Wein.

Diesen x Gramm Schwefelsäure (SO₃) in 100 ccm Wein entsprechen:

y = 1,4958 a Gramm Kaliumsulfat (K₂SO₄) in 1 l Wein.

6. Bestimmung der freien Säuren (Gesamtsäure).

25 ccm Wein werden bis zum beginnenden Sieden erhitzt und die heisse Flüssigkeit mit einer Alkalilauge, welche nicht schwächer als ½-normal ist, titriert. Wird Normallauge verwendet, so müssen Büretten von etwa 10 ccm Inhalt benutzt werden, welche die Abschätzung von ½-100 ccm gestatten. Der Sättigungspunkt wird durch Tüpfeln auf empfindlichem violettem Lackmuspapier festgestellt; dieser Punkt ist erreicht, wenn ein auf das trockne Lackmuspapier aufgesetzter Tropfen keine Rötung mehr hervorruft. Die freien Säuren sind als Weinsteinsäure zu berechnen.

Berechnung. Wurden zur Sättigung von 25 ccm Wein a Kubikcentimeter ¹/₄-Normalalkali verbraucht, so sind enthalten:

x = 0,075 a Gramm freie Säuren (Gesamtsäure), als Weinsteinsäure besechnet, in 100 ccm Wein.

Bei Verwendung von 1/8-Normalalkali lautet die Formel:

x = 0,1 a Gramm freie Säuren (Gesamtsäure), als Weinsteinsäure berechnet, in 100 ccm Wein.

Anmerkung des Verfassers:

Bei der Säurebestimmung ist vor allem darauf zu achten, dass der Wein nur bis zum beginnenden Sieden erhitzt wird, da beim Sieden selbst mit den Wasserdämpfen auch Essigsäure entweicht. Andererseits wird durch das Erhitzen die Kohlensäure vollständiger ausgetrieben als durch Schütteln und dergl. Überdies schwächt nach A. Halenke und W. Möslinger!) dieses Erhitzen bis zum beginnenden Sieden die verzögernde Wirkung der amphoter reagierenden Stoffe ganz erheblich ab, so dass der Endpunkt der Titration entschieden besser und leichter zu beobachten, also genauer festzustellen ist.

Halenke und Möslinger stellen ein empfindliches Lackmuspapier für die Säuretitration auf folgende Weise her:

200 mg feingepulverte Azolitminsäure werden in einer geräumigen Porzellanschale mittelst 250 ccm siedend heissen destillierten Wassers und 1,25 ccm Normalakali in Lösung gebracht. Durch diese tiefblaue Tinktur werden Streifen neutralen Filtrierpapiers gezogen und auf Schnüren bei gewöhnlicher Temperatur in einem möglichst dunkel gehaltenen Zimmer — nicht Laboratoriumsraum — getrocknet. Die Trocknung bis zur konstant bleibenden blauvioletten Nüance nimmt bis zwei volle Tage in Anspruch. Von den so erhaltenen Streifen, welche zur Erhöhung der Gleichmässigkeit vorteilhaft noch satiniert werden, sind die durch die Schnüre missfarbigen Stellen und die Ränder abzutrennen und die nach Bedürfnis weiter zerkleinerten Streifen vor Luft und Licht geschützt in Metalikästen oder Glasbehältern aufzubewahren. Zu dieser Herstellung des Papieres ist noch zu bemerken, dass die Azolitminsäure nur dann brauchbar ist, wenn sie ein braunes, in reinem Wasser völlig unlösliches, in alkalihaltigem Wasser dagegen vollkommen ohne Rückstand lösliches Pulver vorstellt. Es erscheinen im Handel auch sog. Azolitmine, die nichts als etwas veränderte Extrakte von Lackmus sind, die für den vorliegenden Zweck unbrauchbar sind.

Zur Einstellung der Lauge bedienen sich Halenke und Möslinger reiner gepulverter, über Schwefelsäure getrockneter Weinsteinsäure.

7. Bestimmung der flüchtigen Säuren.

Man bringt 50 ccm Wein in einen Rundkolben von 200 ccm Inhalt und verschliesst den Kolben durch einen Gummipfropfen mit 2 Durchbohrungen; durch die erste Bohrung

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1895, Bd. 34, S. 276.

führt ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes, dünnes, unten sein ausgezogenes oben stumpfwinklig umgebogenes Glasrohr, durch die zweite ein Destillationsaussatz mit einer Kugel, welcher zu einem Liebig'schen Kühler führt. Als Destillationsvorlage dient eine 300 ccm sassende Flasche, welche an der einem Rauminhalt von 200 ccm entsprechenden Stelle eine Marke trägt. Die stüchtigen Säuren werden mit Wasserdampf überdestilliert. Dies geschieht in der Weise, dass man das bis auf den Boden des Destillierkolbens reichende enge Glasrohr durch einen Gummischlauch mit einer ein Sicherheitsrohr tragenden Flasche in Verbindung setzt, in welcher ein lebhafter Strom von Wasserdampf entwickelt wird. Durch Erhitzen des Destillierkolbens mit einer Flamme engt man unter stetem Durchleiten von Wasserdampf den Wein auf etwa 25 ccm ein und trägt dann durch zweckmässiges Erwärmen des Kolbens dafür Sorge, dass die Menge der Flüssigkeit in demselben sich nicht mehr ändert. Man unterbricht die Destillation, wenn 200 ccm Flüssigkeit übergegangen sind. Man versetzt das Destillat mit Phenolphtalein und bestimmt die Säuren mit einer titrierten Alkalilösung. Die slüchtigen Säuren sind als Essigsäure (C₂ H₄O₄) zu berechnen.

Berechnung. Sind zur Sättigung der flüchtigen Säuren aus 50 ccm Wein a Kubikcentimeter ¹/₁₀-Normalalkali verbraucht worden, so sind enthalten:

x = 0.012 a Gramm flüchtige Säuren, als Essigsäure ($C_4 H_4 O_8$) berechnet, in 100 ccm Wein.

Fig. 195. Apparat zur Destillation der flüchtigen Säuren,

Anmerkung des Verfassers:

K. Windisch schlägt die in Fig. 195 dargestellte Anordnung des Apparates vor. Als Dampfentwickler empfiehlt sich eine mit Schlauchstück und Sicherheitsrohr versehene Flasche aus Kupfer- oder Eisenblech

Bei stark essigstichigen Weinen findet sich, nach K. Windisch, die Gesamtmenge der Essigsäure nicht in den ersten 200 ccm Destillat. Es ist daher zu empfehlen, nachdem 200 ccm abdestilliert sind, das nachfolgende Destillat mit Lackmuspapier auf seine Reaktion zu prüfen, und falls dasselbe noch stark sauer reagiert, weiter zu destillieren und das Destillat wie vorher zu titrieren. Da dies offenbar eine Abweichung von der amtlichen Anweisung darstellte, dürfte sich die getrennte Titration und Angabe beider Destillationen empfehlen.

8. Bestimmung der nichtstächtigen Sauren.

Die Menge der nichtstüchtigen Säuren im Wein, welche als Weinsteinsäure anzugeben sind, wird durch Rechnung gefunden.

Bedeutet:

- a die Gramme freie Säuren in 100 ccm Wein, als Weinsteinsäure berechuet,
- b die Gramme flüchtige Säuren in 100 ccm Wein, als Essigsäure berechnet,
- x die Gramme nichtstüchtige Säuren in 100 ccm Wein, als Weinsteinsäure berechnet, so sind enthalten
- $\mathbf{x} = (\mathbf{a} 1.25 \, \mathbf{b})$ Gramm nichtstüchtige Säuren, als Weinsteinsäure berechnet, in 100 ccm Wein.

9. Bestimmung des Glycerins.

a) In Weinen mit weniger als 2 g Zucker in 100 ccm.

Man dampft 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm ein, versetzt den Rückstand mit etwa 1 g Quarzsand und so viel Kalkmilch von 40% Kalkhydrat, dass auf je 1 g Extrakt 1,5-2 ccm Kalkmilch kommen, und verdampft fast bis zur Trockne. Der feuchte Rückstand wird mit etwa 5 ccm Alkohol von 96 Massprozent versetzt, die an der Wand der Porzellanschale haftende Masse mit einem Spatel losgelöst und mit einem kleinen Pistill unter Zusatz kleiner Mengen Alkohol von 96 Massprozent zu einem feinen Brei zerrieben. Spatel und Pistill werden mit Alkohol von gleichem Gehalte abgespült. Unter beständigem Umrühren erhitzt man die Schale auf dem Wasserbade bis zum Beginn des Siedens und giesst die trübe alkoholische Flüssigkeit durch einen kleinen Trichter in ein 100 ccm-Kölbchen. Der in der Schale zurückbleibende pulverige Rückstand wird unter Umrühren mit 10-12 ccm Alkohol von 96 Massprozent wiederum heiss ausgezogen, der Auszug in das 100 ccm-Kölbchen gegossen und dies Verfahren so lange wiederholt, bis die Menge der Auszüge etwa 95 ccm beträgt; der unlösliche Rückstand verbleibt in der Schale. Dann spült man das auf dem 100 ccm-Kölbchen sitzende Trichterchen mit Alkohol ab, kühlt den alkoholischen Auszug auf 150 ab und füllt ihn mit Alkohol von 96 Massprozent auf 100 ccm auf. Nach tüchtigem Umschütteln filtriert man den alkoholischen Auszug durch ein Faltenfilter in einen eingeteilten Glascylinder. 90 ccm Filtrat werden in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem heissen Wasserbade unter Vermeiden des lebhaften Siedens des Alkohols eingedampft. Der Rückstand wird mit kleinen Mengen absoluten Alkohols aufgenommen, die Lösung in einen eingeteilten Glascylinder mit Stopfen gegossen und die Schale mit kleinen Mengen absolutem Alkohol nachgewaschen, bis die alkoholische Lösung genau 16 ccm beträgt. Zu der Lösung setzt man dreimal je 7,5 ccm absoluten Äther und schüttelt nach jedem Zusatz tüchtig durch. Der verschlossene Cylinder bleibt so lange stehen, bis die alkoholisch-ätherische Lösung ganz klar geworden ist; hierauf giesst man die Lösung in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen. 1) Nachdem man den Glascylinder mit etwa 5 ccm einer Mischung von 1 Raumteil absolutem Alkohol und 11/2 Raumteilen absolutem Äther nachgewaschen und die Waschstüssigkeit ebenfalls in das Wägegläschen gegossen hat, verdunstet man die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit auf einem heissen, aber nicht kochenden Wasserbade, wobei wallendes Sieden der Lösung zu vermeiden ist. Nachdem der Rückstand im Wägegläschen dickflüssig geworden ist, bringt man das Gläschen in einen Trockenkasten, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, lässt nach einstündigem Trocknen im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung. Wurden a Gramm Glycerin gewogen, so sind enthalten: x = 1,111 a Gramm Glycerin in 100 ccm Wein.

b) In Weinen mit 2 g oder mehr Zucker in 100 ccm.

50 ccm Wein werden in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und mit 1 g Quarzsand und so lange mit kleinen Mengen Kalkmilch versetzt, bis die zuerst dunkler gewordene Mischung wieder eine hellere Farbe und einen laugenhaften Geruch angenommen hat. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln erwärmt. Nach dem Erkalten setzt man 100 ccm Alkohol von 96 Massprozent zu, lässt den sich bildenden Niederschlag absetzen, filtriert die alkoholische Lösung ab und wäscht den Niederschlag mit Alkohol von 96 Massprozent aus. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand nach der unter No. 9a gegebenen Vorschrift weiter hehandelt.

Berechnung. Wurden a Gramm Glycerin gewogen, so sind enthalten:

x = 2,222 a Gramm Glycerin in 100 ccm Wein.

Anmerkung. Wenn die Ergebnisse der Zuckerbestimmung nicht mitgeteilt sind, so ist stets anzugeben, ob der Glyceringehalt der Weine nach No. 9a oder 9b bestimmt

¹⁾ K. Windisch empfiehlt cylindrische Wägegläschen mit eingeschliffenem Glas stopfen und etwa 7 cm hohen senkrechten Wänden.

10. Bestimmung des Zuckers.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung.

Herstellung der erforderlichen Lösungen.

- 1. Kupfersulfatlösung: 69,278 g krystallisiertes Kupfersulfat werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 2. Alkalische Seignettesalzlösung: 364 g Seignettesalz (Kalium-Natriumtartrat) und 103,2 g Natriumhydrat werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst und die Lösung durch Asbest filtriert.

Die beiden Lösungen sind getrennt aufzubewahren.

Vorbereitung des Weines zur Zuckerbestimmung.

Zunächst wird der annähernde Zuckergehalt des zu untersuchenden Weines ermittelt, indem man von dem Extraktgehalt desselben die Zahl 2 abzieht. Weine, die hiernach höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, können unverdünnt zur Zuckerbestimmung verwendet werden; Weine, die mehr als 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, müssen dagegen soweit verdünnt werden, dass die verdünnte Flüssigkeit höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthält. Die für den annähernden Zuckergehalt gefundene Zahl (Extrakt weniger 2) giebt an, auf das wievielfache Mass man den Wein verdünnen muss, damit die Lösung nicht mehr als 1% zucker enthält. Zur Vereinfachung der Abmessung und Umrechnung rundet man die Zahl (Extrakt weniger 2) nach oben zu auf eine ganze Zahl ab. Die für die Verdünnung anzuwendende Menge Wein ist so auszuwählen, dass die Menge der verdünnten Lösung mindestens 100 ccm beträgt. Enthält beispielsweise ein Wein 4,77 g Extrakt in 100 ccm, dann ist der Wein zur Zuckerbestimmung auf das 4,77—2 = 2,77 fache oder abgerundet auf das dreifache Mass mit Wasser zu verdünnen. Man lässt in diesem Falle aus einer Bürette 33,3 ccm Wein von 15% in ein 100 ccm-Kölbehen fliessen und füllt den Wein mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf.

Ausführung der Bestimmung des Zuckers im Weine.

100 ccm Wein oder, bei einem Zuckergehalte von mehr als 1°/0, 100 ccm eines in der vorher beschriebenen Weise verdünnten Weines werden in einem Messkölbchen abgemessen, in eine Porzellanschale gebracht, mit Alkalilauge neutralisiert und im Wasserbade auf etwa 25 ccm eingedampft. Behufs Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff fügt man zu dem entgeisteten Weinrückstande, sofern es sich um Rotweine oder erhebliche Mengen Gerbstoff enthaltende Weissweine handelt, 5—10 g gereinigte Tierkohle, rührt das Gemisch unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit in das 100 ccm-Kölbchen zurück. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heissem Wasser sorgfältig aus, bis das Filtrat nach dem Erkalten nahezu 100 ccm beträgt. Man versetzt dasselbe sodann mit 3 Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat, schüttelt um und füllt die Mischung bei 15° auf 100 ccm auf. Entsteht durch den Zusatz von Natriumkarbonat eine Trübung, so lässt man die Mischung 2 Stunden stehen und filtriert sie dann. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers.

An Stelle der Tierkohle kann zur Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff aus dem Wein auch Bleiessig benutzt werden. In diesem Falle verfährt man wie folgt: 160 ccm Wein werden in der vorher beschriebenen Weise neutralisiert und entgeistet und der entgeistete Weinrückstand bei 150 mit Wasser auf das ursprüngliche Mass wieder aufgefüllt. Hierzu setzt man 16 ccm Bleiessig, schüttelt um und filtriert. Zu 88 ccm des Filtrates fügt man 8 ccm einer gesättigten Natriumkarbonatlösung oder einer bei 200 gesättigten Lösung von Natriumsulfat, schüttelt um und filtriert aufs neue. Das letzte Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers. Durch die Zusätze von Bleiessig und Natriumkarbonat oder Natriumsulfat ist das Volumen des Weines um ½ vermehrt worden, was bei der Berechnung des Zuckergehaltes zu berücksichtigen ist.

a) Bestimmung des Invertzuckers.

In einer vollkommen glatten Porzellanschale werden 25 ccm Kupfersulfatlösung. 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm Wasser gemischt und auf einem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. In die siedende Mischung lässt man aus einer Pipette 25 ccm des in der beschriebenen Weise vorbereiteten Weines fliessen und kocht nach dem Wiederbeginn des lebhaften Aufwallens noch genau 2 Minuten. Man filtriert das ausgeschiedene Kupferoxydul unter Anwendung einer Saugepumpe sofort durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen 1) und wäscht letzteres mit heissem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther aus. Nachdem das Röhrchen mit dem Kupferoxydulniederschlage bei 1000 getrocknet ist, erhitzt man letzteren stark bei Luftzutritt, verbindet das Röhrchen alsdann mit einem Wasserstoff-Entwickelungsapparat, leitet trocknen und reinen Wasserstoff hindurch und erhitzt das zuvor gebildete Kupferoxyd mit einer kleinen Flamme, bis dasselbe vollkommen zu metallischem Kupfer reduziert ist. Dann lässt man das Kupfer im Wasserstoffstrom erkalten und wägt. Die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker entnimmt man der als Anlage beigegebenen Tabelle (vergl. Anhang Tabelle IV). (Die Reinigung des Asbestfilterröhrchens geschieht durch Auflösen des Kupfers in heisser Salpetersäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther, Trocknen und Erhitzen im Wasserstoffstrome.)

b) Bestimmung des Rohrzuckers.

Man misst 50 ccm des in der vorher beschriebenen Weise erhaltenen entgeisteten, alkalisch gemachten, gegebenenfalls von Gerbstoff und Farbstoff befreiten und verdünnten Weines mittelst einer Pipette in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, neutralisiert genau mit Salzsäure, fügt sodann 5 ccm einer $1^0/_0$ igen Salzsäure hinzu und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade. Dann neutralisiert man die Flüssigkeit genau, dampft sie im Wasserbade etwas ein, macht sie mit einer Lösung von Natriumkarbonat sehwach alkalisch und filtriert sie durch ein kleines Filter in ein 50 ccm-Kölbchen, das man durch Nachwaschen bis zur Marke füllt. In 25 ccm der zuletzt erhaltenen Lösung wird, wie unter No. 10 a angegeben, der Invertzuckergehalt bestimmt.

Berechnung. Man rechnet die nach der Inversion mit Salzsäure erhaltene Kupfer-

menge auf Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein um. Bezeichnet man mit

a die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche vor der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

b die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche nach der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

so sind enthalten:

x = 0,95 (b - a) Gramm Rohrzucker in 100 ccm Wein.

Anmerkung. Es ist stets anzugeben, ob die Entfernung des Gerbstoffes und Farbstoffes durch Kohle oder durch Bleiessig stattgefunden hat.

Anmerkung des Verfassers:

Neuerdings hat P. Kulisch²) durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass in einem nicht verdünnten Weine weit grössere Mengen Salzsäure zur völligen Inversion des Rohrzuckers erforderlich sind, als nach obiger Vorschrift zugesetzt werden sollen. Die Schwächung der Inversionskraft der Salzsäure wird durch die im Weine vorhandenen Salze minder stark invertierender Säuren verursacht. P. Kulisch schlägt daher vor, bei Weinen, welche auf weniger als das fünffache verdünnt werden müssen, grössere Mengen Säure zu nehmen, nämlich bei nicht verdünnten Weinen bis zu 1 ccm 25% iger Salzsäure, während bei Weinen, welche zwischen zwei- und fünffach verdünnt sind, 0,5 ccm 25% iger Salzsäure genügen.

Beim Zusatz von 1 ccm obiger Salzsäure ist zu beachten, dass einer Zunahme von weniger als 0,025 g Zucker auf 100 ccm der verdünnten Zuckerlösung keine Bedeutung

heizumessen ist.

Über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Dextrose und Lävulose im Wein vergl. oben S. 216-220.

²) Zeitschr. f. augew. Chemie 1897, S. 206.

¹⁾ Über eine zweckmässige Anordnung eines derartigen Apparates vergl. 41, S. 213.

11. Polarisation.

Zur Prüfung des Weines auf sein Verhalten gegen das polarisierte Licht sind nur grosse, genaue Apparate zu verwenden, an denen noch Zehntelgrade abgelesen werden können. Die Ergebnisse der Prüfung sind in Winkelgraden, bezogen auf eine 200 mm lange Schicht des ursprünglichen Weines, anzugeben. Die Polarisation ist bei 15 ° auszuführen.

Ausführung der polarimetrischen Prüfung des Weines.

- a) Bei Weissweinen. 60 ccm Weisswein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft, auf das ursprüngliche Mass wieder aufgefüllt und mit 3 ccm Bleiessig versetzt; der entstandene Niederschlag wird abfiltriert. Zu 31,5 ccm des Filtrates setzt man 1,5 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat oder einer bei 20 0 gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Weine eingenommene Raum ist durch die Zusätze um $^1/_{10}$ vermehrt worden, worauf Rücksicht zu nehmen ist.
- b) Bei Rotweinen. 60 ccm Rotwein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasser bade auf ¹/₈ eingedampft, filtriert, auf das ursprüngliche Mass wieder aufgefüllt und mit 6 ccm Bleiessig versetzt. Man filtriert den Niederschlag ab, setzt zu 33 ccm des Filtrates 3 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat oder einer bei 20 gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtriert den Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Rotweine eingenommene Raum wird durch die Zusätze um ¹/₅ vermehrt.

Gelingt die Entfärbung eines Weines durch Behandlung mit Bleiessig nicht vollständig, so ist sie mittelst Tierkohle auszuführen. Man misst 50 ccm Wein in einem Messkölbchen ab, führt ihn in eine Porzellanschale über, neutralisiert ihn genau mit einer Alkalilösung und verdampft den neutralisierten Wein auf etwa 25 ccm. Zu dem entgeisteten Weinrückstande setzt man 5—10 g gereinigte Tierkohle, rührt unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit ab. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heissem Wasser sorgfältig aus, bis je nach der Menge des in dem Weine enthaltenen Zuckers das Filtrat 75—100 ccm beträgt. Man dampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zu 30—40 ccm ein, filtriert den Rückstand in das 50 ccm-Kölbchen zurück, wäscht die Porzellanschale und das Filter mit Wasser aus und füllt das Filtrat bis zur Marke auf. Das Filtrat wird polarisiert: eine Verdünnung des Weines findet bei dieser Vorbereitung nicht statt.

12. Nachweis des unreinen Stärkezuckers durch Polarisation.

- a) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach No. 10 höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker in 100 ccm Wein gefunden, und dreht der Wein bei der gemäss No. 11 ausgeführten Polarisation nach links oder gar nicht oder höchstens 0,3 ° nach rechts, so ist dem Weine unreiner Stärkezucker nicht zugesetzt worden.
- b) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach No. 10 höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker gefunden, und dreht der Wein mehr als 0,3 ° bis höchstens 0,6 ° nach rechts, so ist die Möglichkeit des Vorhandenseins von Dextrin in dem Weine zu berücksichtigen und auf dieses nach No. 19 zu prüfen. Ferner ist nach dem folgenden, unter No. 12 d beschriebenen Verfahren die Prüfung auf die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers vorzunehmen.
- c) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach No. 10 höchstens 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden, und dreht der Wein bei der Polarisation mehr als 0,6 ° nach rechts, so ist zunächst nach No. 19 auf Dextrin zu prüfen. Ist dieser Stoff in dem Weine vorhanden, so verfährt man zum Nachweis der vergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers nach dem folgenden, unter No. 12 d angegebenen Verfahren. Ist Dextrin nicht vorhanden, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers.
- d) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach No. 10 mehr als 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden, so weist man den Zusatz unreinen Stärkezuckers auf folgende Weise nach.

 α) 210 ccm Wein werden im Wasserbade auf $^{1}/_{3}$ eingedampft; der Verdampfungsrückstand wird mit so viel Wasser versetzt, dass die verdünnte Flüssigkeit nicht mehr als $15\,^{0}/_{0}$ Zucker enthält; die verdünnte Flüssigkeit wird in einem Kolben mit etwa 5 g gärkräftiger Bierhefe, die optisch aktive Bestandteile nicht enthält, versetzt und so lange bei 20—25 0 stehen gelassen, bis die Gärung beendet ist.

β) Die vergorene Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen einer 20% igen Kaliumacetatlösung versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Quarzsand zu einem dünnen Sirup verdampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren allmählich 200 ccm Alkohol von 90 Massprozent. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird der alkoholische Auszug in einen Kolben filtriert, Rückstand und Filter mit wenig Alkohol von 90 Massprozent gewaschen und der Alkokol grösstenteils abdestilliert. Der Rest des Alkohols wird verdampft und der Rückstand durch Wasserzusatz auf etwa 100 ccm gebracht. Hierzu setzt man 2-3 g gereinigte, in Wasser aufgeschlämmte Tierkohle, rührt mit einem Glasstabe wiederholt tüchtig um, filtriert die entfärbte Flüssigkeit in einen kleinen eingeteilten Cylinder und wäscht die Tierkohle mit heissem Wasser aus, bis das auf 15° abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Zeigt dasselbe bei der Polarisation eine Rechtsdrehung von mehr als 0,5%, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers. Beträgt die Drehung gerade + 0,5 0 oder nur wenig über oder unter dieser Zahl, so wird die Tierkohle aufs neue mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das auf 150 abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Die bei der Polarisation dieses Filtrates gefundene Rechtsdrehung wird der zuerst gefundenen hinzugezählt. Wenn das Ergebnis der zweiten Polarisation mehr als den fünften Teil der ersten beträgt, muss die Kohle noch ein drittes Mal mit 30 ccm heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat polarisiert werden.

Anmerkung. Die Rechtsdrehung kann auch durch gewisse Bestaudteile mancher Honigsorten verursacht sein.

13. Nachweis fremder Farbstoffe in Rotweinen.

"Rotweine sind stets auf Teerfarbstoffe und auf ihr Verhalten gegen Bleiessig zu prüfen. Ferner ist in dem Weine ein mit Alaun und Natriumacetat gebeizter Wollfaden zu kochen und das Verhalten des auf der Wollfaser niedergeschlagenen Farbstoffes gegen Reagentien zu prüfen. Die bei dem Nachweise fremder Farbstoffe im einzelnen befolgten Verfahren sind stets anzugeben."

Anmerkung des Verfassers:

A. Nachweis von Teerfarbstoffen in Rotweinen.

A. Hasterlik¹) hat die verschiedenen Methoden zum Nachweise der Teerfarbstoffe einer eingehenden Prüfung unterzogen, dessen Untersuchungen wir im nachfolgenden nach K. Windisch (l. c. S. 155) grösstenteils folgen.

Znm Nachweise von Teerfarbstoffen im Rotwein dienen folgende Methoden:

1. Das Verhalten des Weines gegen Bleiessig.

Dasselbe kann nur zur Orientierung dienen.

Versetzt man 20 ccm Wein mit 10 ccm Bleiessig, erwärmt die Mischung schwach, schüttelt abermals gut um und filtriert, so liegt, wenn das Filtrat rot gefärbt ist, der Verdacht des Vorhandenseins eines Teerfarbstoffes vor. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass auch manche farbstoffreichen Rotweine ein schwach rotgefärbtes Filtrat der Bleiessigfällung liefern.

2. Die Wollprobe nach N. Arato. 2)

Diese Probe ist von allen Proben wohl am besten zur Prüfung des Rotweins auf Teerfarbstoffe geeignet. Man verfährt folgendermassen:

¹⁾ Mitteilungen aus d. pharm. Institut u. Laboratorium f. angew. Chemie der Universität Erlangen 1889, Heft 2, S. 51.

²) Arato, Metodo parala investigacion de algunos derivados del acquitran. Buenos Aires. Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, S. 639.

50-100 ccm des verdächtigen Weines lässt man 10 Minuten mit 5-10 ccm einer 10% igen Kaliumbisulfatlösung und 3-4 Fäden weisser Wolle in einer Porzellanschale oder einem Becherglase kochen. Die Wolle wird nach dieser Behandlung herausgenommen. mit Wasser gewaschen und mit wässerigem Ammoniak behandelt. Enthält der Wein Teerfarbstoff, so nimmt die Wolle nach dem Kochen mit dem Bisulfat eine intensivere rote Farbe an, als bei reinen Weinen, und nach dem Behandeln mit Ammoniak verwandelt sich dieselbe nicht in ein schmutziges, grünliches Weiss, sondern bleibt entweder beständig rot oder nimmt eine gelbliche Färbung an, welche nach abermaliger Behandlung mit Wasser und nach Auswaschen mit Ammoniak wieder die ursprünglich rote Farbe hervortreten lässt.

Will man jetzt die Natur des fremden Farbstoffes ermitteln, so wäscht man zunächst die Wolle mit verdünnter Weinsäure, um die Weinfarbstoffe zu entfernen, und presst dieselben zwischen Fliesspapier ab. Hierauf bringt man die Wolle in ein Reagenzglas und tröpfelt Schwefelsäure darauf, wobei charakteristische Reaktionen der verschiedenen Diazokörper auftreten. Ist man genötigt, den Farbstoff von der Wolle zu trennen, so giesst man so viel Schwefelsäure hinzu, dass die Wolle damit bedeckt ist, quetscht mit einem Glasstabe das Ganze gehörig durch und lässt 5-10 Minuten stehen. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf 10 ccm, nimmt die Wolle heraus und übersättigt mit Ammoniak. Nach dem Erkalten übergiesst man mit 5-10 ccm reinem Amylalkohol und, um ein besseres Absetzen zu erzielen, mit einigen Tropfen Äthylalkohol, schüttelt, hebert ab, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Schwefelsäure, wobei man gewisse Farbenwandlungen je nach der Natur des Farbstoffs erhält. In einigen Fällen empfiehlt es sich aber auch, den Amylalkohol mit Wasser auszuschütteln, welches ihm hierbei sämtlichen Farbstoff entzieht, und mit der wässerigen Lösung die Prüfung vorzunehmen.

3. Die Ausschüttelung des Weines mit Äther vor und nach dem Übersättigen mit Ammoniak.

100 ccm Wein werden mit 30 ccm Äther in einem Glascylinder von etwa 30 mm Weite und 150 ccm Inhalt durchgeschüttelt; andere 100 ccm Wein werden nach Zusatz von 5 ccm Ammoniak in derselben Weise ausgeschüttelt und beide Proben getrennt weiter behandelt. Von den klar abgesetzten Ätherschichten — ist beim Schütteln eine Emulsion entstanden, so fügt man zur Abscheidung des Äthers einige ccm Alkohol hinzu — hebt man mit einer Pipette 20—25 ccm Äther klar ab und verdunstet den Äther in einem Porzellanschälchen über einem 5 cm langen Faden rein weisser Wolle ein. Die Ätherlösung darf nicht filtriert werden, da geringe Mengen Fuchsin im Filter zurückgehalten werden können und dadurch dem Nachweise entgehen. Die an den Rändern der Schale sich abscheidenden Teile des Rückstandes löst man durch vorsichtiges Umschwenken wieder in dem noch nicht verdunsteten Äther und fixiert so alle in Äther gelösten Bestandteile auf der Wollfaser. Bei reinen Weinen ist die Wolle mit dem Verdampfungsrückstande der ammoniakalischen Ätherlösung rein weiss, während der ätherische Auszug des natürlichen Weines etwas bräunlich missfarben wird. Wird dagegen der Wollfaden durch die ammoniakalische Ätherausschüttelung rot, so sind in dem Weine Teerfarbstoffe vorhanden: durch Betupfen mit Salzsäure wird der Faden farblos oder gelblich. Übersättigen mit Ammoniak ruft die rote Farbe wieder hervor.

Aus dem nicht ammoniakalisch gemachten Wein erhält man durch Ausschütteln mit

Äther die sogenannten Säurefarbstoffe, welche die Wollfaser ebenfalls rot färben.
Nach Hasterlik lassen sich durch diese Methode nur Fuchsin, Safranin und Chrysoidin im Rotweine nachweisen, nicht aber Säurefuchsin (rosanilinsulfosaures Natrium) und zahlreiche Azofarbstoffe.

4. Das Ausschütteln des natürlichen, des mit Schwefelsäure angesäuerten und des mit Ammoniak übersättigten Weines mit Amylalkohol.

Man schüttelt 100 ccm des natürlichen, des mit Schwefelsäure angesäuerten und des mit Ammoniak übersättigten Weines mit je 30 ccm Amylalkohol in Glascylindern und beschleunigt event. durch Centrifugieren die Trennung der beiden Schichten.

a) Ist der amylalkoholische Auszug des mit Ammoniak übersättigten Rotweines rot gefärbt, so sind Teerfarbstoffe vorhanden.

b) lst der amylalkoholische Auszug des ursprünglichen Weines rot gefärbt, so können Teerfarbstoffe vorhanden sein; aber auch viele junge und farbstoffreiche reine Weine zeigen dasselbe Verhalten. Versetzt man aber die rote amylalkoholische Lösung tropfenweise mit Ammoniak, so bleibt sie bei Gegenwart von Teerfarbstoffen rot, während sie bei reinen Rotweinen in blau, blaugrün oder grün übergeht.

c) Der amylalkoholische Auszug des mit Schwefelsäure angesäuerten Rotweines ist auch bei reinen Rotweinen fast immer rot gefärbt. Man schüttelt denselben mit Wasser und prüft die wässerige Lösung mit Ammoniak, wie unter b angegeben ist,

auf Teerfarbstoffe.

Durch diese drei Ausschüttelungen lassen sich auch die Azofarbstoffe und das Säurefuchsin nachweisen.

5. Die Schüttelprobe mit gelbem Quecksilberoxyd nach P. Cazeneuve. 10 ccm Wein werden in der Kälte mit 0,2 g Quecksilberoxyd 1 Minute lang geschüttelt und nach Absetzen durch ein 3—4 faches angefeuchtetes Filter filtriert. Dieselbe Operation ist mit einer zweiten Probe nach einmaligem Aufkochen vorzunehmen, wiederum erst gut absetzen zu lassen und durch ein 3—4 faches Filter zu filtrieren. Zeigt sich in diesem Falle das Filtrat trübe, so ist dies ein Zeichen, dass zu kurze Zeit geschüttelt oder aufgekocht oder absetzen gelassen wurde, aber es ist dies keineswegs die Folge einer Farbfälschung. Ein klares, aber gefärbtes Filtrat ist dagegen für die Gegenwart von Teerfarben beweisend.

Auf diese Weise können nachgewiesen werden: Säurefuchsin, Bordeauxrot B, Roccelin, Purpurrot, Crocein BBB, Biebrichrot, Ponceau R, Ponceau B, Orange R, Orange RR, Orange RR, Orange II, Tropaeolin M, Tropaeolin II, Gelb I, Binitronaphtolgelb, Gelb NS, Kongorot, Amaranthrot, Orseilleextrakt I und 2B, Benzopurpurin, Biebricher Scharlach, Hesspurpur.

Ist das Filtrat farblos, dann kann trotzdem fremder Farbstoff vorliegen, und zwar aus der Reihe derjenigen, welche gleichzeitig mit dem Weinfarbstoff niedergeschlagen werden; zu denen zählt Cazeneuve das Erythrosin, Eosin, Methylenblau, Coupiersblau,

Diphenylaminblau.

Bei Safranin, Chrysoidin, Chrysoin, Methyleosin, Gelb II, Rot NN, Rot I, Ponceau RR hängt es wiederum von den Mengenverhältnissen ab, in denen sie angewendet wurden, da diese Farbstoffe zum Teil von Quecksilberoxyd zurückgehalten werden.

Die vorstehenden Methoden genügen zum Nachweise von Teerfarben im Rotweine, doch sind zum sicheren Nachweise derselben, wenn möglich, alle 5 Methoden anzuwenden.

B. Nachweis von Pflanzenfarbstoffen im Rotweine.

Der Nachweis pflanzlicher Farbstoffe, wie von Malven, Heidelbeeren, Hollunder, Ligusterbeeren etc., ist ausserordentlich unsicher, mit voller Bestimmtheit zu führen unmöglich. Die Unterscheidung dieser Farbstoffe von dem Rotweinfarbstoffe scheint lediglich auf dem Einfluss zu beruhen, den der grössere Gerbstoffgehalt und Gehalt an sonstigen Kämme- und Trester-Extraktivstoffen auf die Farbenreaktionen ausübt.

Nur der Farbstoff der Kermesbeeren (Phytolacca) unterscheidet sich von dem des Rotweines in auffallender Weise durch den rotvioletten Bleiessigniederschlag. Zu seiner weiteren Bestätigung kann die Reaktion mit Ätzbaryt, wobei Ausscheidung blauer bis violetter Flocken erfolgt, sowie die Reaktion mit Alaun und Natriumkarbonat dienen, auf die hier nur verwiesen sei. 1)

Im Anschlusse an den Nachweis fremder Farbstoffe im Rotwein möge hier auch der Nachweis fremder Farbstoffe im Weissweine

k urz besprochen werden.

Als Färbemittel für Weissweine kommt fast ausschliesslich Karamel in Betracht-Teerfarbstoffe dürften für diesen Zweck wohl nur höchst selten verwendet werden. Zur Prüfung auf Teerfarbstoffe dienen die oben unter A. angegebenen Methoden.

¹) Vergl. R. Heise, Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 1895, Bd. 11, S. 513.

37*

Zum Nachweise des Karamels dienen:

- 1. Die Methode von P. Carles mit Eiweisslösung: Man versetzt den zu prüsenden Weisswein mit frischem Hühnereiweiss, welches man durch ein dichtes Flanellläppehen gepresst und mit dem gleichen Volumen 15% Weingeist enthaltenden Wassers verdünnt hat. Entsteht bloss geringfügige Trübung und steht das Filtrat dem ursprünglichen Wein an Intensität der Färbung nur wenig oder gar nicht nach, so liegt Grund zu der Annahme vor, dass der Wein mit Karamel gefärbt ist. Der normale Farbstoff eines Weissweines ist durch Eiweiss fällbar.
- 2. Die Methode von C. Amthor. 1) Dieselbe beruht darauf, dass Karamel durch Paraldehyd niedergeschlagen wird und die wässerige Lösung des Niederschlages mit Phenylhydrazinlösung einen rotbraunen, amorphen Niederschlag giebt. Bezüglich der Ausführung des Verfahrens muss auf die Quelle verwiesen werden. Vergl. auch K. Windisch (I. c. S. 162).

Weine, welche aus eingedampftem Most hergestellt sind, geben natürlich beide vorstehenden Karamelreaktionen, da bei dem Eindampfen des Mostes durch Zersetzung des Zuckers Karamel gebildet wird.

14. Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure, der freien Weinsteinsäure, des Weinsteins und der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure,

a) Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure.

"Man setzt zu 100 ccm Wein in einem Becherglase 2 ccm Eisessig, 3 Tropfen einer 20 prozentigen Kaliumacetatlösung und 15 g gepulvertes reines Chlorkalium. Letzteres bringt man durch Umrühren nach Möglichkeit in Lösung und fügt dann 15 ccm Alkohol von 95 Massprozent hinzu. Nachdem man durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben des Glasstabes an der Wand des Becherglases die Abscheidung des Weinsteins eingeleitet hat, lässt man die Mischung wenigstens 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und filtriert dann den krystallinischen Niederschlag ab. Hierzu bedient man sich eines Gooch'schen Platin- oder Porzellantiegels mit einer dünnen Asbestschicht, welche mit einem Platindrahtnetz von mindestens 1/2 mm weiten Maschen bedeckt ist, oder einer mit Papierfilterstoff bedeckten Witt'schen Porzellansiebplatte; in beiden Fällen wird die Flüssigkeit mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Zum Auswaschen des krystallinischen Niederschlages dient ein Gemisch von 15 g Chlorkalium, 20 ccm Alkohol von 95 Massprozent und 100 ccm destilliertem Wasser. Das Becherglas wird etwa dreimal mit wenigen Kubikcentimetern dieser Lösung abgespült, wobei man jedesmal gut abtröpfeln lässt. Sodann werden Filter und Niederschlag durch etwa dreimaliges Abspülen und Aufgiessen von wenigen Kubikcentimetern der Waschflüssigkeit ausgewaschen; von letzterer dürfen im ganzen nicht mehr als 20 ccm gebraucht werden. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird darauf mit siedendem, alkalifreiem, destilliertem Wasser in das Becherglas zurückgespült und die erhaltene, bis zum Kochen erhitzte Lösung in der Siedhitze mit 1/4-Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem, blauviolettem Lackmuspapier titriert.

Berechnung. Wurden bei der Titration a Kubikcentimeter 1/4-Normal-Alkalilauge verbraucht, so sind enthalten:

x = 0.0375 (a + 0.6)²) Gramm Gesamtweinsteinsäure in 100 ccm Wein."

b) Bestimmung der freien Weinsteinsäure.

"50 ccm eines gewöhnlichen ausgegorenen Weines, bezw. 25 ccm eines erhebliche Mengen Zucker enthaltenden Weines, werden in der unter No. 4 vorgeschriebenen

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1885, Bd. 24, S. 30.

³) Die 0,6 ccm ¹/₄-Normal-Alkalilauge entsprechen der Löslichkeit des Weinsteins in der Fällungs- und Waschflüssigkeit. Die Löslichkeit des Weinsteins in denselben beträgt unter den obigen Bedingungen 1:4500.

Weise in einer Platinschale verascht. Die Asche wird vorsichtig mit 20 ccm 1/4-Normal-Salzsäure versetzt und nach Zusatz von 20 ccm destilliertem Wasser über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die heisse Flüssigkeit wird mit 1/4-Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem, blauviolettem Lackmuspapier titriert.

Berechnung. Wurden a Kubikcentimeter Wein angewandt und bei der Titration b Kubikcentimeter 1/4-Normal-Alkalilauge verbraucht, enthält ferner der Wein c Gramm Gesamtweinsteinsäure in 100 ccm (nach No. 14 a bestimmt), so sind enthalten:

$$x = c - \frac{3,75 (20 - b)}{a}$$
 Gramm freie Weinsteinsäure in 100 ccm Wein.
Ist $a = 50$, so wird $x = c + 0,075 b - 1,5$; ist $a = 25$, so wird $x = c + 0,15 b - 3$.

c) Bestimmung des Weinsteins.

"50 ccm eines gewöhnlichen ausgegorenen Weines, bezw. 25 ccm eines erhebliche Mengen Zucker enthaltenden Weines, werden in der unter No. 4 vorgeschriebenen Weise in einer Platinschale verascht. Die Asche wird mit heissem destilliertem Wasser ausgelaugt, die Lösung durch ein kleines Filter filtriert und die Schale sowie das Filter mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der wässerige Aschenauszug wird vorsichtig mit 20 ccm 1/4-Normal-Salzsäure versetzt und über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die heisse Lösung wird mit 1/4-Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem, blauviolettem Lackmuspapier titriert.

Berechnung. Wurden d Kubikcentimeter Wein angewandt und bei der Titration e Kubikcentimeter 1/4-Normal-Alkalilauge verbraucht, enthält ferner der Wein c Gramm Gesamtweinsteinsäure in 100 ccm (nach No. 14a bestimmt), so berechnet man zunächst den Wert von n aus nachstehender Formel:

$$n = 26,67 \text{ c} - \frac{100 (20 - e)}{d}$$
.

a) Ist n gleich Null oder negativ, so ist sämtliche Weinsteinsäure in der Form von Weinstein in dem Weine vorhanden; dann sind enthalten:

x = 1,2533 c Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.

β) Ist n positiv, so sind enthalten:
$$x = \frac{4.7 (20 - e)}{d}$$
 Gramm Weinstein in 100 ccm Wein."

d) Bestimmung der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure.

"Die Menge der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure wird aus den bei der Bestimmung der freien Weinsteinsäure und des Weinsteins unter No. 14 b und c gefundenen Zahlen berechnet. Haben b, d und e dieselbe Bedeutung wie dort, und ist:

- a) n gleich Null oder negativ gefunden worden, so ist an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in dem Weine nicht enthalten;
 - β) n positiv gefunden worden, so sind enthalten:
- $x = \frac{3,75}{d} \frac{(e-b)}{d}$ Gramm an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure in 100 ccm Wein."

15. Bestimmung der Schwefelsäure in Weissweinen.

"Das unter No. 5 für Rotweine angegebene Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure gilt auch für Weissweine."

16. Bestimmung der schwefligen Säure.

"Zur Bestimmung der schwefligen Säure bedient man sich folgender Vorrichtung. Ein Destillierkolben von 400 ccm Inhalt wird mit einem zweimal durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren in das Innere des Kolbens führen. Die erste Röhre reicht bis auf den Boden des Kolbens, die zweite nur bis in den Hals. Die letztere Röhre führt zu einem Liebig'schen Kühler; an diesen schliesst sich luftdicht mittelst durchbohrten Stopfens eine kugelig aufgeblasene U-Röhre (sog. Peligot'sche Röhre).

Man leitet durch das bis auf den Boden des Kolbens führeude Rohr Kohlensäure, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, bringt dann in die Peligot'sche Röhre 50 ccm Jodlösung (erhalten durch Auflösen von 5 g reinem Jod und 7,5 g Jodkalium in Wasser zu 1 Liter), lüftet den Stopfen des Destillierkolbens und lässt 100 ccm Wein aus einer Pipette in den Kolben fliessen, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen. Nachdem noch 5 g sirupdicke Phosphorsäure zugegeben sind, erhitzt man den Wein vorsichtig und destilliert ihn unter stetigem Durchleiten von Kohlensäure zur Hälfte ab.

Man bringt nunmehr die Jodlösung, die noch braun gefärbt sein muss, in ein Becherglas, spült die Peligot'sche Röhre gut mit Wasser aus, setzt etwas Salzsäure zu, erhitzt das Ganze kurze Zeit und fällt die durch Oxydation der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Der Niederschlag von Baryumsulfat wird genau in der unter No. 5 vorgeschriebenen Weise weiter bebandelt.

Berechnung. Wurden a Gramm Baryumsulfat gewogen, so sind:

x = 0.2748 a Gramm schweflige Säure (80₂) in 100 ccm Wein.

Anmerkung 1. Der Gesamtgehalt der Weine an schwefliger Säure kann auch nach dem folgenden Verfahren bestimmt werden. Man bringt in ein Kölbehen von ungefähr 200 ccm Inhalt 25 ccm Kalilauge, die etwa 56 g Kaliumhydrat im Liter enthält, und lässt 50 ccm Wein so zu der Lauge fliessen, dass die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Kalilauge taucht. Nach mehrmaligem vorsichtigem Umschwenken lässt man die Mischung 15 Minuten stehen. Hierauf fügt man zu der alkalischen Flüssigkeit 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (erhalten durch Mischen von 1 Teil Schwefelsäure mit 3 Teilen Wasser) und einige Kubikcentimeter Stärkelösung und titriert die Flüssigkeit mit $^{1}/_{59}$ -Normal-Jodlösung; man lässt die Jodlösung hierbei rasch, aber vorsichtig so lange zutropfen, bis die blaue Farbe der Jodstärke nach vier- bis fünfmaligem Umschwenken noch kurze Zeit anhält.

Berechnung der gesamten schwefligen Säure. Wurden auf 50 ccm Wein a ccm ¹/₅₀.Normal-Jodlösung verbraucht, so sind enthalten:

x = 0,00128 a Gramm gesamte schweflige Säure (SO₂) in 100 ccm Wein.

Zufolge neuerer Erfahrungen ist ein Teil der schwefligen Säure im Weine au organische Bestandteile gebunden, ein anderer im freien Zustande oder als Alkalibisulfit im Weine vorhanden. Die Bestimmung der freien schwefligen Säure geschieht nach folgendem Verfahren. Man leitet durch ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt 10 Minuten lang Kohlensäure, entnimmt dann aus der frisch entkorkten Flasche mit einer Pipette 50 ccm Wein und lässt diese in das mit Kohlensäure gefüllte Kölbchen fliessen. Nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure wird die Flüssigkeit in der vorher beschriebenen Weise mit $^{1}/_{50}$ -Normal-Jodlösung titriert.

Berechnung der freien schwefligen Säure. Wurden auf 50 ccm Wein a Kubikcentimeter $^{1}/_{50}$ -Normal-Jodlösung verbraucht, so sind enthalten:

x = 0.00128 a Gramm freie schweflige Säure (SO₂) in 100 ccm Wein.

Der Unterschied der gesamten schwefligen Säure und der freien schwefligen Säure ergiebt den Gehalt des Weines an schwefliger Säure, die an organische Weinbestandteile gebunden ist.

Anmerkung 2. Wurde der Gesamtgehalt an schwefliger Säure nach dem in der Anmerkung 1 beschriebenen Verfahren bestimmt, so ist dies anzugeben. Es ist wünschenswert, dass in jedem Falle die freie bezw. die an organische Bestandteile gebundene schweflige Säure bestimmt wird."

17. Bestimmung des Saccharins.

"Man verdampft 100 ccm Wein unter Zusatz von ausgewaschenem grobem Sande in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, versetzt den Rückstand mit 1—2 ccm einer $30\,^0/_0$ igen Phosphorsäurelösung und zieht ihn unter beständigem Auflockern mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther bei mässiger Wärme aus. Man filtriert die Auszüge durch gereinigten Asbest in einen Kolben und fährt mit dem Ausziehen fort, bis man 200—250 ccm Filtrat erhalten hat. Hierauf destilliert man den

grössten Teil der Äther-Petroleumäthermischung im Wasserbade ab, führt die rückständige Lösung aus dem Kolben in eine Porzellanschale über, spült den Kolben mit Äther gut nach, verjagt dann Äther und Petroleumäther völlig und nimmt den Rückstand mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat auf. Man filtriert die Lösung in eine Platinschale, verdampft sie zur Trockne, mischt den Trockenrückstand mit der vier- bis fünffachen Menge festem Natriumkarbonat und trägt dieses Gemisch allmählich in schmelzenden Kalisalpeter ein. Man löst die weisse Schmelze in Wasser, säuert sie vorsichtig (mit aufgelegtem Uhrglase) in einem Becherglase mit Salzsäure an und fällt die aus dem Saccharin entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum in der unter No. 5 vorgeschriebenen Weise.

Berechnung. Wurden bei der Verarbeitung von 100 ccm Wein a Gramm Baryumsulfat gewonnen, so sind enthalten:

x = 0,7857 a Gramm Saccharin in 100 ccm Wein."

Anmerkung des Verfassers:

Bevor man eine quantitative Bestimmung des Saccharins nach vorstehendem Verfahren, dessen Ausführungsweise von Hilger und Spaeth herrührt, ausführt, empfiehlt es sich, zunächst qualitativ auf Vorhandensein von Saccharin zu prüfen. Dies kann dadurch geschehen, dass man den nach obigem Verfahren gewonnenen Rückstand des Äther-Petrolätherauszuges auf seinen Geschmack prüft. Saccharin — dieselbe Eigenschaft zeigt aber auch Dulcin — lässt sich durch den intensiv süssen Geschmack noch im kleinen scharf erkennen.

Zum Nachweis von Saccharin kann auch die Überführung desselben in Salicylsäure und der Nachweis der letzteren dienen. Der in der oben angegebenen Weise erhaltene Rückstand des Äther-Petrolätherauszuges wird mit wenig Natronlauge auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit 1/2-1 g Ätznatron 1/2 Stunde im Silbertiegel (am besten im Ölbade) bei 250° geschmolzen. Die mit Wasser aufgenommene und mit Schwefelsäure angesäuerte Schmelze zieht man mit Äther aus, verdampft diesen und prüft den Rückstand mit Eisenchloridlösung auf Salicylsäure.

Selbstverständlich muss man sich vorher durch Prüfen des Rückstandes des Äther-Petrolätherauszuges mit Eisenchloridlösung von der Abwesenheit von Salicylsäure in dem Weine überzeugt haben. Ist in dem Weine Salicylsäure vorhanden, so schmilzt man den Rückstand des Äther-Petrolätherauszuges mit Soda und Salpeter und prüft die Schmelze auf Schwefelsäure, die sich bei Anwesenheit von Saccharin aus der Sulfogruppe des Saccharins bildet.

Über weitere Methoden zum qualitativen Nachweis von Saccharin siehe K. Windisch l. c. S. 141.

18. Nachweis der Salicylsäure.

"50 ccm Wein werden in einem cylindrischen Scheidetrichter mit 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther versetzt und mit der Vorsicht häufig umgeschüttelt, dass keine Emulsion entsteht, aber doch eine genügende Mischung der Flüssigkeiten stattfindet. Hierauf hebt man die Äther-Petroleumätherschicht ab, filtriert sie durch ein trockenes Filter, verdunstet das Äthergemisch auf dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung. Eine rotviolette Färbung zeigt die Gegenwart von Salicylsäure an.

Entsteht dagegen eine schwarze oder dunkelbraune Färbung, so versetzt man die Mischung mit einem Tropfen Salzsäure, nimmt sie mit Wasser auf, schüttelt die Lösung mit Äther-Petroleumäther aus und verfährt mit dem Auszug nach der oben gegebenen

Vorschrift."

19. Nachweis von arabischem Gummi und Dextrin.

"Man versetzt 4 ccm Wein mit 10 ccm Alkohol von 96 Massprozent. Entsteht hierbei nur eine geringe Trübung, welche sich in Flocken absetzt, so ist weder Gummi noch Dextrin anwesend. Entsteht dagegen ein klumpiger, zäher Niederschlag, der zum Teil zu Boden fällt, zum Teil an den Wandungen des Gefässes hängen bleibt, so muss der Wein nach dem folgenden Verfahren geprüft werden."

"100 ccm Wein werden auf etwa 5 ccm eingedampft und unter Umrühren so lange mit Alkohol von 90 Massprozent versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach 2 Stunden filtriert man den Niederschlag ab, löst ihn in 30 ccm Wasser und führt die Lösung in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt über. Man fügt 1 ccm Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht hinzu, verschliesst das Kölbchen mit einem Stopfen, durch welchen ein 1 m langes, beiderseits offenes Rohr führt, und erhitzt das Gemisch 3 Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Sodalösung alkalisch gemacht, auf ein bestimmtes Mass verdünnt und der entstandene Zucker mit Fehling'scher Lösung nach dem unter No. 10 beschriebenen Verfahren bestimmt. Der Zucker ist aus zugesetztem Dextrin oder arabischem Gummi gebildet worden; Weine ohne diese Zusätze geben, in der beschriebenen Weise behandelt, höchtsens Spuren einer Zuckerreaktion."

Anmerkung des Verfassers:

Um zu entscheiden, ob einem Weine Dextrin oder Gummi zugesetzt ist, benutzt man die wässerige Lösung des durch den Alkoholzusatz entstandenen Niederschlages, die bei Gegenwart von Dextrin rechtsdrehend, dagegen bei Anwesenheit von arabischem Gummi linksdrehend ist. Die Lösung der aus dem Gnmmi durch Erhitzen mit Salzsäure entstehenden Galaktose dreht stärker rechts, als die aus dem Dextrin gebildete Dextrose. Ein weiteres Unterscheidungsmittel von Gummi und Dextrin bildet das Verhalten geg en Blei essig, durch welchen Gummi aus seinen Lösungen gefällt wird, Dextrin aber nicht.

20. Bestimmung des Gerbstoffes.

a) Schätzung des Gerbstoffgehaltes.

"In 100 ccm von Kohlensäure befreitem Weine werden die freien Säuren mit einer titrierten Alkalilösung bis auf 0,5 g in 100 ccm Wein abgestumpft, sofern die Bestimmung nach II. No. 6 einen höheren Betrag ergeben hat. Nach Zugabe von 1 ccm einer 40°_{0} igen Natriumacetatlösung lässt man eine 10°_{0} ige Eisenchloridlösung tropfenweise so lange hinzufliessen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Ein Tropfen der 10°_{0} igen Eisenchloridlösung genügt zur Ausfällung von 0,05 g Gerbstoff.

b) Bestimmung des Gerbstoffgehaltes.

Die Bestimmung des Gerbstoffes kann nach einem der tiblichen Verfahren erfolgen; das angewandte Verfahren ist in jedem Falle anzugeben.

Anmerkung des Verfassers:

Zur annähernden quantitativen Bestimmung des Gerbstoffes im Wein kann das Verfahren von J. Nessler und M. Barth¹) dienen, welches auf der Messung des Volumens des schwarzen Niederschlages von gerbsaurem Eisenoxyd in eigens für diesen Zweck konstruierten, kalibrierten Röhrchen beruht, welche in ihrem unteren Teil verengt und in Zehntelkubikcentimeter geteilt sind (vergl. Fig. 196). Setzt sich der Niederschlag ab, dann sind je 3 ccm Niederschlag nach 24 Stunden annähernd entsprechend 0,10° o Gerbstoff.

¹) Bei manchen Weinen scheidet sich nach Barth neben der schwarzen Gerbstoffverbindung des Eisens ein voluminöser, gallertartig grauer Niederschlag aus; derselbe scheint zum Teil aus Eisenverbindungen pektinartiger Körper zu bestehen (der Phosphorsäuregehalt des Weines allein bedingt ihn nicht), wenigstens lässt sich die Bildung dieses Niederschlages völlig umgehen, wenn man vorher eine Alkoholfällung in der Weise vornimmt, dass man 12 ccm Wein mit 30 ccm Weingeist versetzt umschüttelt, nach dem Absetzen des Niederschlages 35 ccm (entsprechend 10 ccm ursprünglichem Weine) abfiltriert, auf etwa 6 ccm eindunstet, mit Wasser auf 10 ccm bringt und nun behandelt, wie oben angegeben.

Fig. 196.

1/1 linear Reagenz-Gläschen für Gerbstoff-Bestimmungen.

Wein. 585

Demnach lässt sich für die annähernde Ermittelung des Gerbstoffgehalts aus der Menge des nach 24 Stunden abgesetzten Eisenniederschlages folgende Tabelle zusammenstellen: 1)

ccm Niederschlag nach 24 Stunden	Gerbstoffgehalt des Weines ⁰ / ₀	ccm Niederschlag nach 24 Stunden	Gerbstoffgehalt des Weines ⁰ / ₀
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9	0,003 0,007 0,010 0,013 0,017 0,020 0,023 0,027 0,030	1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 9,0 12,0	0,033 0,066 0,10 0,13 0,17 0,20 0,30 0,40

Setzt sich der Niederschlag aus irgend einem Grunde nicht ab., dann ist eine Vergleichsprüfung der Farbenintensität oder Undurchsichtigkeit mit Flüssigkeiten von bekanntem Gerbstoffgehalt vorzunehmen. In dem in Fig. 196 abgebildeten Gläschen nach obigem Verfahren angestellte Versuche haben folgende Anhaltspunkte für die Schätzung des Gerbstoffgehaltes ergeben. Die Eisenniederschläge wurden durch Aufschütteln gleichmässig in der Flüssigkeit verteilt und es zeigten sich

bei 0,05 % Gerbstoffgehalt die oberen 18 mm dicken Flüssigkeitsschichten völlig undurchsichtig, die unteren 8 mm dicken Flüssigkeitsschichten nur äusserst schwach durchscheinend;

- " Gerbstoff obere Schichten durchscheinend, untere durchsichtig; 0.02
- 0,01 , obere und untere Schichten deutlich durchsichtig, die Flüssigkeit dunkelblaugrau; 0,005 , die Flüssigkeit lichtblaugrau;
- 0,002 " " noch deutlich grünlichgelb;
- 0,001 " " sehr schwach grünlichgelb.

Weine mit mehr als 0,05% Gerbstoff, bei denen sich die Gerbstoffniederschläge nach 24 Stunden nicht völlig absetzen, sind die gemessenen Mengen Wasser so weit zu verdünnen, bis ihr Gerbstoffgehalt innerhalb der aufgeführten Zahlenwerte liegt.

Bei Rotweinen mit hohem Gerbstoffgehalt führt man die Fällung des Gerbstoffs als Eisenoxydsalz am besten zunächst in graduierten Cylindern zu 25 ccm aus, erleichtert das Absetzen des Niederschlages alsbald durch Verdünnen von 11 auf 22 ccm, und erst wenn er sich auch dann nicht absetzen mag, nimmt man mit dem entsprechend verdünnten Wein eine kolorimetrische oder opakimetrische Vergleichsprüfung in oben beschriebenem Gläschen vor.

Genauere Resultate erhält man nach dem Oxydationsverfahren von Neubauer-Loewenthal, 2) bei welchem die Gerb- und Farbstoffe des Weines in der Kälte durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung oxydiert werden.

Bezüglich der Ausführung dieser sowie anderer Verfahren zur Gerbstoffbestimmung im Wein muss auf die Quellen oder auf die ausführlicheren Werke, wie des Verfassers Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, Berlin bei Julius Springer, oder K. Windisch (l. c. S. 165 ff.) verwiesen werden (vergl. auch S. 530).

21. Bestimmung des Chlors.

"Man lässt 50 ccm Wein aus einer Pipette in ein Becherglas fliessen, macht ihn mit einer Lösung von Natriumkarbonat alkalisch und erwärmt das Gemisch mit aufgedecktem

¹⁾ Vergl. M. Barth, Weinanalyse 1884, S. 29.

²⁾ Annal. Oenol. 1873, Bd. 2, S. 1.

Uhrglase bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung. Den Inhalt des Becherglascs bringt man in eine Platinschale, dampft ihn ein, verkohlt den Rückstand und verascht genau in der bei der Bestimmung der Mineralbestandteile (No. 4) angegebenen Weise. Die Asche wird mit einem Tropfen Salpetersäure befeuchtet, mit warmem Wasser ausgezogen, die Lösung in ein Becherglas filtriert und unter Umrühren so lange mit Silbernitratlösung (1 Teil Silbernitrat in 20 Teilen Wasser gelöst) versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man erhitzt das Gemisch kurze Zeit im Wasserbade, lässt es an einem dunklen Orte erkalten, sammelt den Niederschlag auf einem Filter von bekanntem Aschengehalte, wäscht denselben mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus und trocknet den Niederschlag auf dem Filter bei 100°. Das Filter wird in einem gewogenen Porzellantiegel mit Deckel verbrannt. Nach dem Erkalten benetzt man das Chlorsilber mit einem Tropfen Salzsäure, erhitzt vorsichtig mit aufgelegtem Deckel, bis die Säure verjagt ist, steigert hierauf die Hitze bis zum heginnenden Schmelzen, lässt sodann das Ganze im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung: Wurden aus 50 ccm Wein a Gramm Chlorsilber erhalten, so sind enthalten:

x = 0,4945 a Gramm Chlor in 100 ccm Wein, oder y = 0,816 a Gramm Chlornatrium in 100 ccm Wein."

22. Bestimmung der Phosphorsäure.

"50 ccm Wein werden in einer Platinschale mit 0,5—1 g eines Gemisches von 1 Teil Salpeter und 3 Teilen Soda versetzt und zur dickflüssigen Beschaffenheit verdampft. Der Rückstand wird verkohlt, die Kohle mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, der Auszug abfiltriert, die Kohle wiederholt ausgewaschen und schliesslich samt dem Filter verascht. Die Asche wird mit Salpetersäure befeuchtet, mit heissem Wasser aufgenommen und zu dem Auszuge in ein Becherglas von 200 ccm Inhalt filtriert; zu der Lösung setzt man ein Gemisch ') von 25 ccm Molybdänlösung (150 g Ammoniummolybdat in 10/0 igem Ammoniak zu 1 l gelöst) und 25 ccm Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht und erwärmt auf einem Wasserbade auf 80°, wobei ein gelber Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat entsteht. Man stellt die Mischung 6 Stunden an einen warmen Ort, giesst dann die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht den Niederschlag
4-5 mal mit einer verdünnten Molybdänlösung (erhalten durch Vermischen von 100 Raumteilen der oben angegebenen Molybdänlösung mit 20 Raumteilen Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht und 80 Raumteilen Wasser aus), indem man stets den Niederschlag absetzen lässt und die klare Flüssigkeit durch das Filter giesst. Dann löst man den Niederschlag im Becherglase in konzentriertem Ammoniak auf und filtriert durch dasselbe Filter, durch welches vorher die abgegossenen Flüssigkeitsmengen filtriert wurden. Man wäscht das Becherglas und das Filter mit Ammoniak aus und versetzt das Filtrat vorsichtig unter Umrühren mit Salzsäure, solange der dadurch entstehende Niederschlag sich noch löst. Nach dem Erkalten fügt man 5 ccm Ammoniak und langsam und tropfenweise unter Umrühren 6 ccm Magnesiamischung (68 g Chlormagnesium und 165 g Chlorammonium in Wasser gelöst, mit 260 ccm Ammoniak von 0,96 specifischem Gewicht versetzt und auf 1 l aufgefüllt) zu und rührt mit einem Glasstabe um, ohne die Wandung des Becherglases zu berühren. Den entstehenden krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesium-phosphat lässt man nach Zusatz von 40 ccm Ammoniaklösung 24 Stunden bedeckt stehen. Hierauf filtriert man das Gemisch durch ein Filter von bekanntem Aschengehalte und wäscht den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1 Teil Ammoniak von 0,96 specifischem Gewicht und 3 Teile Wasser) aus, bis das Filtrat in einer mit Salpetersäure angesäuerten Silberlösung keine Trübung mehr hervorbringt. Der Niederschlag wird auf dem Filter getrocknet und letzteres in einem gewogenen Platintiegel verbrannt. Nach dem

¹) Die Molybdänlösung ist in die Salpetersäure zu giessen, nicht umgekehrt, da andernfalls eine Ausscheidung von Molybdänsäure stattfindet, die nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist.

Wein. 587

Erkalten befeuchtet man den aus Magnesiumpyrophosphat bestehenden Tiegelinhalt mit Salpetersäure, verdampft dieselbe mit kleiner Flamme, glüht den Tiegel stark, lässt ihn im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung: Wurden aus 50 ccm Wein a Gramm Magnesiumpyrophosphat erhalten, so sind enthalten:

x = 1,2751 a Gramm Phosphorsäureanhydrid (P₂()₅) in 100 ccm Wein."

28. Nachweis der Salpetersäure.

1. In Weissweinen.

a) "10 ccm Wein werden entgeistet, mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Einige Tropfen des Filtrates lässt man in ein Porzellanschälchen, in welchem einige Körnchen Diphenylamin mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen worden sind, so einfliessen, dass sich die beiden Flüssigkeiten nebeneinander lagern. Tritt an der Berührungsfläche eine blaue Färbung auf, so ist Salpetersäure in dem Weine enthalten.

b) Zum Nachweis kleinerer Mengen von Salpetersäure, welche bei der Prüfung nach No. 23 unter 1a nicht mehr erkannt werden, verdampft man 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup und fügt nach dem Erkalten so lange absoluten Alkohol zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Man filtriert, verdampft das Filtrat, bis der Alkohol vollständig verjagt ist, versetzt den Rückstand mit Wasser und Tierkohle, verdampft das Gemisch auf etwa 10 ccm, filtriert dasselbe und prüft das Filtrat nach No. 23 unter 1a.

2. In Rotweinen.

100 ccm Rotwein versetzt man mit 6 ccm Bleiessig und filtriert. Zum Filtrate giebt man 4 ccm einer konzentrierten Lösung von Magnesiumsulfat und etwas Tierkohle. Man filtriert nach einigem Stehen und prüft das Filtrat nach der in No. 23 unter 1a gegebenen Vorschrift. Entsteht hierbei keine Blaufärbung, so behandelt man das Filtrat nach der in No. 23 unter 1b gegebenen Vorschrift.

Anmerkung: Alle zur Verwendung gelangenden Stoffe, auch das Wasser und die Tierkohle, müssen zuvor auf Salpetersäure geprüft werden: Salpetersäure enthaltende Stoffe dürfen nicht angewendet werden."

Anmerkung des Verfassers:

Soll die Salpetersäure im Weine quantitativ bestimmt werden, so verfährt man am besten nach der Methode von Schulze-Tiemann. Vergl. darüber unter Salpetersäurebestimmung S. 138 und unter "Wasser" S. 613.

24 und 25. Nachweis von Baryum und Strontium.

"100 ccm Wein werden eingedampft und in der unter No. 4 angegebenen Weise verascht. Die Asche nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert die Lösung und verdampft das Filtrat zur Trockne. Das trockne Salzgemenge wird spektroskopisch auf Baryum und Strontium geprüft. Ist durch die spektroskopische Prüfung das Vorhandensein von Baryum oder Strontium festgestellt, so ist die quantitative Bestimmung derselben auszuführen (vergl. S. 100)."

26. Bestimmung des Kupfers.

"Das Kupfer wird in $^1/_2$ —1 l Wein elektrolytisch bestimmt. Das auf der Platinelektrode abgeschiedene Metall ist nach dem Wägen in Salpetersäure zu lösen und in tiblicher Weise auf Kupfer zu prüfen."

B. Sonstige Untersuchungsmethoden.

Für eine Reihe von Untersuchungsmethoden des Weines sind in der amtlichen Anweisung keine Vorschriften gegeben worden. Soweit dieselben nicht oben bereits im Anschlusse an die einzelnen Vorschriften der amtlichen Anweisung Berücksichtigung gefunden haben, sollen im nachfolgenden noch diejenigen Verfahren

beschrieben werden, welche bei der Untersuchung des Weines häufiger angewendet werden, während bezüglich der sonstigen, seltener vorkommenden Bestimmungen auf die ausführlicheren Werke verwiesen werden muss.

1. Bestimmung des Gesamtstickstoffs.

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Weine erfolgt nach dem Verfahren von Kjeldahl.

- 50 ccm Wein (bei Süsswein 25 ccm) werden anfangs vorsichtig mit kleiner Flamme, später auf dem Wasserbade bis zum dünnen Sirup im Kjeldahl-Kolben eingedampft; darauf setzt man 20 ccm Schwefelsäure etc. zu und verfährt im übrigen wie oben S. 133. Zuckerreiche Weine lässt man zweckmässig wie Bier (S. 552) vorher vergähren.
 - 2. Bestimmung der Äpfelsäure.

Die Methoden zur Bestimmung der Äpfelsäure im Wein sind bisher noch alle mehr oder weniger ungenau.

R. Kayser¹) verfährt wie folgt:

100 ccm Wein werden auf die Hälfte eingedunstet, mit Natriumkarbonat übersättigt, in einem graduierten Schüttelcylinder von 100 ccm Inhalt mit 10 ccm Baryumchloridlösung versetzt, mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt, tüchtig umgeschüttelt und 12-24 Stunden stehen gelassen. Von den Säuren des Weines bleiben nur Äpfelsäure und Essigsäure in Lösung. Die Lösung wird abfiltriert, ein aliquoter Teil (10-20 ccm) mit Salzsäure im Überschuss versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet: der Rückstand enthält nur neutrale Chloride und freie Äpfelsäure, die durch Titration bestimmt wird. 1 ccm 1/10 Normal-Alkalilauge entspricht 0,0067 g Äpfelsäure.

Bei dem Abdampfen mit Salzsäure und Eintrocknen zersetzen sich aber nicht unerhebliche Mengen von Äpfelsäure, während andererseits die Salzsäure sich nur schwer durch das Eindampfen entfernen lässt.

Ausserdem ist das weinsteinsaure Baryum nicht ganz unlöslich in Wasser und wird die Bernsteinsäure unter obigen Bedingungen durch Chlorbaryum überhaupt nicht gefällt.

- 3. Nachweis des Dulcins.
- C. Morpurgo?) verfährt folgendermassen:

Der Wein wird nach Zufügung von 1/20 seines Gewichtes Bleikarbonat bis zu einem dicken Brei im Wasserbade verdampft und der Rückstand mehrmals mit konzentriertem Alkohol behandelt. Die alkoholischen Flüssigkeiten werden sodann zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Das nach Verdampfung des filtrierten Äthers erhaltene fast reine Dulcin wird erkannt an seinen physikalischen Eigenschaften, seinem süssen Geschmacke und weiter, indem man es mit zwei Tropfen Phenol und zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit erwärmt, der bräunlich-roten, sirupartigen Flüssigkeit einige cem Wasser zufügt und auf die in einem Reagenzglase enthaltene erkaltete Mischung vorsichtig ein wenig Ammoniak oder wässrige Natronlauge fliessen lässt. Das Erscheinen einer blauen oder veilchenblauen Zone an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten beweist die Anwesenheit des Dulcins.

- 4. Nachweis und Bestimmung der Borsäure.
- a) Nachweis der Borsäure. 50 ccm Wein werden in einer Platinschale eingedampft und verascht. Die Asche wird mit 10 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung mit 2 ccm Salzsäure versetzt. Darauf taucht man einen Streifen gelbe-Curcumapapier in die Lösung und trocknet das Papier auf einem Uhrglase bei 100°.

Repert. f. anal. Chemie 1881, Bd. 1, S. 210.
 Chem. Zeitung 1893, Bd. 17; Repert. S. 135.

Wein. 589

Bei Gegenwart von Borsäure nimmt das Curcumapapier nach 4-5 Minuten eine braunrote Farbe an, die durch Auftragen eines Tropfens verdünnter Natriumkarbonatlösung in blauschwarz übergeht. (Vergl. S. 366.)

b) Bestimmung der Borsäure. Da geringe Mengen von Borsäure als normale Weinbestandteile ermittelt worden sind, so ist es zur Beurteilung, ob ein Zusatz von Borsäure stattgefunden hat, bei starker qualitativer Reaktion notwendig, die Borsäure quantitativ zu bestimmen.

Nach Th. Rosenblatt1) und F. A. Gooch2) verfährt man zur Bestimmung kleiner Mengen Borsäure wie folgt (nach K. Windisch l. c. S. 236):

150 ccm Wein werden mit Natriumkarbonatlösung deutlich alkalisch gemacht, eingedampft und verascht. Die Asche wird mit wenig Wasser versetzt und mit Salpetersäure von 1,18 specifischem Gewicht vorsichtig neutralisiert; nach Zusatz von weiteren 2 ccm Salpetersäure wird die Flüssigkeit mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt.

20 ccm der Lösung werden in ein Fraktionierkölbehen von 200-300 ccm Inhalt gegossen und zur Ausfällung der Salzsäure mit Silbernitratlösung versetzt. Man verschliesst den Hals des Kölbehens mit einem durchbohrten Stopfen, durch dessen Bohrung ein mit Methylalkohol beschickter Scheidetrichter führt. Das Kölbehen verbindet man alsdann mit einem Liebig'schen Kühler, dessen Röhre in eine wässrige Ammoniaklösung mit einem Gehalte von 27% NH3 taucht. Man erhitzt das Fraktionierkölbchen auf einem Öl- oder Glycerinbade auf 1200 und lässt dann aus dem Scheidetrichter Methylalkohol in das Kölbehen fliessen, zuerst tropfenweise, dann 1-2 ccm auf einmal. Nachdem 15 ccm Methylalkohol zugeflossen sind, destilliert man bis zur Trockne, lässt dann wieder Methylalkohol hinzutropfen, destilliert nach Zusatz von 15 ccm von neuem zur Trockne und wiederholt dies so lange, bis eine Probe des Destillates nach dem Ansäuern mit Salzsäure keine Borsäure-Reaktion mit Curcumapapier und verdünnter Sodalösung mehr giebt. Alsdann lässt man noch 3 ccm Wasser in das Fraktionierkölbchen fliessen und destilliert nochmals zur Trockne.

Die in der Vorlage befindliche ammoniakalische Flüssigkeit wird in eine Platinschale, die mit einer gewogenen Menge (etwa 0,5 g) frisch geglühtem Ätzkalk beschickt ist, übergeführt, zur Trockne verdampft, bei 160° getrocknet, dann vorsichtig unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis zum gleichbleibenden Gewichte geglüht und der Glührückstand gewogen.

Durch Multiplikation der gefundenen Gewichtszunahme des Kalkes mit 1,6667 findet man die in 100 ccm Wein vorhandene Borsäuremenge.

Das von M. Ripper³) zur Bestimmung der Borsäure im Weine angewendete Verfahren von A. Stromeyer liefert gleichfalls ziemlich befriedigende Resultate.

5. Die Bestimmung von Eisenoxyd, Manganoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron etc.

Die Bestimmung dieser Bestandteile erfolgt in der nach No. 4, S. 570 hergestellten Asche, jedoch nötigenfalls unter Verwendung einer grösseren Menge Wein nach den bekannten Methoden der quantitativen anorganischen Analyse. Vergl. Untersuchung der Pflanzenaschen S. 188.

¹⁾ Zeitschr. für anal. Chemie 1887, Bd. 26, S. 18.

²) Analyst 1887, Bd. 12, S. 92 und 132. ³) Weinbau und Weinhandel 1888, Bd. 6, S. 331.

Anhaltspunkte für die Beurteilung des Weines.

A. Beurteilung auf Grund des Weingesetzes vom 20. April 1892.

- I. Durch das Gesetz betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 20. April 1892 dürfen die nachbenannten Stoffe, nämlich:
 - 1. lösliche Aluminiumsalze (Alaun und dergl.),
 - 2. Baryumverbindungen,
 - 3. Borsäure,
 - 4. Glycerin,
 - 5. Kermesbeeren,
 - 6. Magnesiumverbindungen,
 - 7. Salicylsäure.
 - 8. unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Sprit,
 - 9. unreiner (nicht technisch reiner) Stärkezucker,
 - 10. Strontiumverbindungen,
 - 11. Teerfarbstoffe,

oder Gemische, welche einen dieser Stoffe enthalten, Weinen, weinhaltigen und weinhnlichen Getränken, welche bestimmt sind, anderen als Nahrungs- oder Genussmittel zu dienen, bei oder nach der Herstellung nicht zugesetzt werden (§ 1).

Zur Beurteilung des Weines auf Grund der vorstehenden Bestimmungen des Weingesetzes ist noch folgendes zu bemerken (im allgemeinen nach K. Windisch l. c.):

- Zu 1. Es ist nicht möglich, den Alaun als solchen im Weine nachzuweisen. Bei den geringen Mengen Alaun, die beim Schönen des Weines, namentlich beim Klären des Schaumweines, in denselben gelangen, ist es meist nicht möglich, auf Grund des Thonerdegehaltes einen Alaunzusatz nachzuweisen, da auch der Thonerdegehalt des reinen Weines schwankend ist.
- Zu 3. Es wurde bereits oben darauf hingewiesen, dass die Borsäure ein normaler Bestandteil des Weines ist. Doch sind die im natürlichen Weine enthaltenen Borsäuremengen so gering (M. Ripper fand in einem Weine 0,000152 g Borsäure in 100 ccm), dass sich mit Hilfe der quantitativen Bestimmung leicht ein Zusatz von Borsäure, die nur in grösseren Mengen konservierend wirkt, nachweisen lässt.
- Zu 4. Zahlreiche Versuche haben ergeben, dass bei der Gärung des Mostes auf 100 Gewichtsteile Alkohol meist 7—14 Gewichtsteile Glycerin entstehen. Die Weine enthalten auf 100 g Alkohol selten mehr als 14 g Glycerin. Bei einem Weine, der auf 100 g Alkohol mehr als 14 g Glycerin enthält, ist zu berücksichtigen, dass
- a) bei langem Lagern des Weines infolge der Verdunstung des Alkohols durch die Fasswandungen etc. und dadurch, dass beim Auffüllen mit anderem Wein immer neue Alkohol- und Glycerinmengen in den lagernden Wein gelangen, von denen der Alkohol wieder zum Teil verdunstet und so fort, allmählich eine Anreicherung von Glycerin stattfindet;
 - b) durch die Einwirkung des Kahmpilzes ein Teil des Alkohols oxydiert werden kann:
- c) gerade unter den feinsten Weinen solche mit einem höheren Glycerinverhältnisse vorkommen können, nämlich dann, wenn die Gärung von an Hefenährstoffen sehr reichen Mosten unter besonders günstigen Verhältnissen verlief.

Erst eine erhebliche Überschreitung des gewöhnlichen Alkohol-Glycerinverhältnisses lässt bei solchen Weinen einen Glycerinzusatz als sicher erscheinen. Hierbei ist wieder zu berücksichtigen, dass man ein höheres Glycerinverhältnis (10—14 g Glycerin auf 100 g Alkohol) nur bei Weinen mit einem höheren Gehalt an sonstigen "neutralen Extraktstoffen" findet.

Infolgedessen hat die Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland den Beschluss gefasst, 1) dass eine Beanstandung wegen Glycerinzusatzes dann angezeigt ist, wenn bei einem 0,5 g in 100 cm Wein übersteigenden Gesamtglyceringehalte

a) der Extraktrest (Extrakt vermindert um die nicht flüchtigen Säuren) zu mehr als $^2/_3$ aus Glycerin besteht, oder

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1894, Bd. 33, S. 630.

Wein. 591

β) bei einem Verhältnis von Glycerin zu Alkohol von mehr als 10:100 der Gesamtextrakt nicht mindestens 1,8 g in 100 ccm oder der nach Abzug des Glycerins vom Extrakte verbleibende Rest nicht 1 g in 100 ccm beträgt.

Zu 7. Nach L. Medicus 1) soll auch ein Bestandteil der Traubenkämme mancher reinen Weine die Salicylsäurereaktion mit Eisenchlorid geben, wenn man 100 ccm Wein dem vorgeschriebenen Verfahren unterwirft. Wenn man aber nur 50 ccm mit dem Äther-Petroläthergemisch ausschüttelt und den Verdunstungsrückstand mit 10 ccm Wasser aufnimmt, giebt der Bestandteil der Traubenkämme die Salicylsäurereaktion nicht mehr.

Zu 8. Der Nachweis von unreinem (freien Amylalkohol enthaltenden) Sprit zum Weine dürfte sich innerhalb der erlaubten Grenze des Alkoholzusatzes bis jetzt wohl

schwer auf chemischem Wege erbringen lassen.

Zu 9. Die Ausleseweine des Herzoglich Nassauischen Kabinetskellers verhalten sich nach den Untersuchungen von C. Schmitt und dem Kaiserlichen Gesundheitsamte bei der Prüfung auf unreinen Stärkezucker so, als ob sie einen Zusatz von solchem erfahren haben. Soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, darf man indes wohl annehmen, dass sich die Stoffe, die das Verhalten von unreinem Stärkezucker zeigen, nur in den Ausleseweinen, nicht aber in den gewöhnlichen Handelsweinen finden (K. Windisch l. c.). Ferner kann Rechtsdrehung des Weines bei der Prüfung auf unreinen Stärkezucker, worauf bereits in der amtlichen Anweisung zur Untersuchung des Weines (S. 576) hingewiesen wurde, auch durch gewisse Bestandteile mancher Honigsorten (Koniferenhonige) verursacht sein. Wegen des hohen Preises des Honigs dürfte jedoch ein Zusatz von Honig zum Wein nur wenig in Betracht kommen.

II. Weine etc., welchen einer der vorbezeichneten Stoffe zugesetzt ist, dürfen weder feilgehalten noch verkauft werden. Dasselbe gilt für Rotwein, dessen Gehalt an Schwefelsäure in 1 l Flüssigkeit mehr beträgt, als sich in 2 g neutralem schwefelsauren Kalium vorfindet (nämlich 0,9186 g SO₂). Diese Bestimmung findet jedoch auf solche Rotweine keine Anwendung, welche als Dessertweine (Stid-, Stissweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen (§ 2).

Für sämtliche in den Apotheken feilgehaltenen Weine, auch Dessertweine und Weissweine, schreibt der Nachtrag zum deutschen Arzneibuche (3. Ausgabe, Berlin 1895, S. 348) dieselbe oberste Grenze des Schwefelsäuregehaltes vor, wie das Weingesetz für Rotwein.

- III. Als Verfälschung oder Nachahmung des Weines im Sinne des § 10 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 ist nicht anzusehen:
- 1. Die anerkannte Kellerbehandlung einschliesslich der Haltbarmachung des Weines, auch wenn dabei Alkohol oder geringe Mengen von mechanisch wirkenden Klärungsmitteln (Eiweiss, Gelatine, Hausenblase u. dergl.), von Kochsalz, Tannin, Kohlensäure, schwefliger Säure oder daraus entstandener Schwefelsäure in den Wein gelangen; jedoch darf die Menge des zugesetzten Alkohols bei Weinen, welche als deutsche in den Verkehr kommen, nicht mehr als 1 Raumteil auf 100 Raumteile Wein betragen.
 - 2. Die Vermischung (Verschnitt) von Wein mit Wein.
 - 3. Die Entsäuerung mittelst reinen gefällten kohlensauren Kalks.
- 4. Der Zusatz von technisch reinem Rohr-, Rüben- oder Invertzucker, technisch reinem Stärkezucker, auch in wässriger Lösung; jedoch darf durch den Zusatz wässriger Zuckerlösung der Gehalt des Weines an Extraktstoffen und Mineralbestandteilen nicht unter die bei ungezuckertem Wein des Weinbaugebiets, dem der Wein nach seiner Benennung entsprechen soll, in der Regel beobachteten Grenzen herabgesetzt werden (§ 3).

Mit Bezug hierauf hat der Bundesrat durch Beschluss vom 29. April 1892 festgestellt,

dass durch den Zusatz wässriger Zuckerlösung

a) der Gesamtgehalt an Extraktstoffen nicht unter 1,5 g, der nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1,1 g, der nach Abzug der freien Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1 g,

¹⁾ Bericht über die 9. Vers. d. fr. Vereins bayer. Vertreter der angew. Chemie in Erlangen. Berlin 1890, S. 42, bei Julius Springer.

b) der Gehalt an Mineralbestandteilen nicht unter 0,14 g in einer Menge von 100 ccm Wein herabgesetzt werden darf.

Zu III No. 1. Der Nachweis eines grösseren Alkoholzusatzes, als er durch das Weingesetz erlaubt ist (1 Raumteil Alkohol auf 100 Raumteile Wein), kann nicht immer erbracht werden. Für die Erkennung eines Alkoholzusatzes ist das Alkohol-Glycerinverhältnis von Wichtigkeit. Es hat sich gezeigt, dass die früher angenommene unterste Grenze desselben (auf 100 g Alkohol wenigstens 7 g Glycerin) auch bei reinen Weinen mitunter nicht erreicht wird; es kann daher das Alkohol-Glycerinverhältnis 100:7 nicht mehr als unterste Grenze angenommen werden und muss man die unterste Grenze des Alkohol-Glycerinverhältnisses bei normalen Weinen auf 100:6 herabsetzen (K. Windisch l. c. S. 268 ff.).

Da aber nach dem Weingesetze 1 Volumprozent oder 0,8 Gewichtsprozente Alkohol dem Weine zugesetzt werden dürfen und bei der Beurteilung des Alkohol-Glycerinverhältnisses nur der durch Gärung entstandene Alkohol in Betracht kommt, man aber nicht weiss, ob der Wein den erlaubten Zusatz von 1 Raumteil Alkohol erfahren hat oder nicht, so muss man bei der Berechnung des Alkohol-Glycerinverhältnisses den um 0,8 g verminderten Alkoholgehalt in Rechnung ziehen. Andererseits können bei hohem ursprünglichem Alkohol-Glycerinverhältnis (z. B. 100:14) dem Weine bedeutende Alkoholmengen zugesetzt werden, ohne dass sich dieser Zusatz aus dem Alkohol-Glycerinverhältnis erkennen lässt.

Zu III No. 4. Nach dem Weingesetze ist das Gallisieren des Weines, d. h. der Zusatz technisch reiner Zuckerarten, auch in wässeriger Lösung bis zu den oben angegebenen, vom Bundesrate in der Bekanntmachung vom 29. April festgesetzten Grenzen erlaubt.

Für den Verkehr mit gallisiertem Wein ergiebt sich nach dem Weingesetze folgende

Rechtslage (nach K. Windisch l. c. S. 271 ff.):

a) Gallisierter Wein, dessen Gehalt an Extraktstoffen, Mineralbestandteilen etc. sich innerhalb der in der Bekanntmachung des Bundesrats angegebenen Grenzen hält, gilt als unverfälscht und kann daher ohne unterscheidenden Zusatz unter den für Wein üblichen Bezeichnungen feilgehalten und verkauft werden.

b) Nach § 7 No. 2 des Weingesetzes ist es verboten, gallisierten Wein wissentlich unter Bezeichnungen feilzuhalten oder zu verkaufen, welche die Annahme hervorzurufen

geeignet sind, dass der Wein nicht gallisiert ist.

c) Gallisierter Wein, bei welchem die vorgeschriebenen Grenzen bezüglich des Extraktes, der Mineralbestandteile etc. nicht eingehalten sind, gilt als verfälscht im Sinne des § 10 des Nahrungsmittelgesetzes; demgemäss ist die Herstellung eines solchen Getränkes in der Absicht, es als Wein ohne Kennzeichnung der Zuckerung in den Verkehr zu bringen, sowie der Verkauf desselben unter Verschweigung der Zuckerung strafbar.

d) Wein, der einen Zusatz von Zuckerwasser nicht erhalten hat, kann unter den für Wein üblichen Bezeichnungen auch dann feilgehalten und verkauft werden, wenn sein

Gehalt an Extrakt etc. die vorgeschriebenen Grenzen nicht erreicht.

In betreff des Begriffes Extrakt ist zu bemerken, dass derselbe sich nur auf völlig ausgegorenen Wein bezieht (vergl. die amtliche Anweisung unter No. 3: "Bestimmung des Extraktes" S. 568).

Die vom Bundesrate vorgeschriebene unterste Grenze des Extraktgehaltes nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren, sowie des Extraktrestes nach Abzug der freien Säuren für gallisierten Wein wird bei nicht gallisierten Naturweinen nur in wenigen Fällen nicht erreicht. Häufiger dagegen bleibt der Gehalt von reinen Naturweinen an Mineralbestaudteilen hinter der vom Bundesrat für gallisierten Wein festgesetzten untersten Grenze zurück. Dies ist namentlieh bei den 1892 er Weinen vielfach beobachtet worden.

Für die Erkennung gallisierter Weine können folgende Anhaltspunkte dienen:

1. Ist der zugesetzte Zucker noch nicht oder doch nicht vollständig vergoren, so lässt sich, falls Rohrzucker zum Gallisieren verwendet wurde, dieser unter Umständen, d. h. wenn er noch nicht invertiert ist, nach den oben vorgeschriebenen Methoden nachweisen. Da in reinem Weine noch niemals Rohrzucker gefunden worden ist, so beweist ein Gehalt des Weines an Rohrzucker mit Sicherheit die Gallisierung.

Wein. 593

Eine Gallisierung des Weines mit technisch reinem Traubenzucker wird sich, wenn derselbe noch nicht vollständig vergoren ist, unter Umständen aus der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung und der Polarisation oder mit anderen Worten aus der Bestimmung von Dextrose und Lävulose ergeben. Letztere Bestimmung ist auch am ehesten geeignet, einen Zusatz von Invertzucker erkennen zu lassen. 1)

2. Ist der zugesetzte Zucker aber ganz oder bis auf Spuren vergoren, so lässt sich der Nachweis des Gallisierens meist nicht mit Sicherheit erbringen. Unter Umständen kann der Nachweis mehr oder minder grosser Mengen von Salpetersäure im Weine, welche aus dem verwendeten Wasser herrühren kann, zum Nachweise des Gallisierens dienen, da im reinen Wein Salpetersäure bisher noch nicht gefunden worden ist. Doch ist hierbei zu berücksichtigen, dass a) nicht alle Wässer wesentliche Mengen Salpetersäure enthalten, b) geringe Mengen Salpetersäure auch durch das beim Ausspülen der Gefässe verwendete Wasser in den Wein gelangen können und c) die Salpetersäure nach und nach vollständig aus dem Weine verschwindet.

Wenn man die Gemarkung, die Lage und den Jahrgang genau kennt, denen ein Wein entstammen soll, so kann häufig der Vergleich mit der Zusammensetzung reinen Weines derselben Gemarkung und Lage sowie desselben Jahrganges (Weinstatistik) einen Anhaltspunkt dafür geben, ob ein Wasserzusatz bezw. eine Gallisierung stattgefunden hat oder nicht.

IV. Als Verfälschung des Weines im Sinne des § 10 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 ist insbesondere anzusehen die Herstellung von Wein unter Verwendung

eines Aufgusses von Zuckerwasser auf ganz oder teilweise ausgepresste Trauben;
 eines Aufgusses von Zuckerwasser auf Weinhefe;

3. von Rosinen, Korinthen, Saccharin oder anderen als den in § 3 No. 4 bezeichneten Süssstoffen, jedoch unbeschadet der Bestimmung im Absatz 3 dieses Paragraphen;

4. von Säure oder säurehaltigen Körpern oder von Bouquetstoffen;

5. von Gummi oder von anderen Körpern, durch welche der Extraktgehalt erhöht wird, jedoch unbeschadet der Bestimmungen im § 3 No. 1 und 4.

Die unter Anwendung eines der vorbezeichneten Verfahren hergestellten Getränke oder Mischungen derselben mit Wein dürfen nur unter einer ihre Beschaffenheit erkennbar machenden oder einer anderweiten, sie von Wein unterscheidenden Bezeichnung (Tresterwein, Hefenwein, Rosinenwein, Kunstwein oder dergl.) feilgehalten oder verkauft werden.

Der blosse Zusatz von Rosinen zu Most oder Wein gilt nicht als Verfälschung bei

Herstelluug von solchen Weinen, welche als Dessertweine (Süd- und Süssweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen (§ 4).

Zu IV. No. 1. Die unter Verwendung eines Aufgusses von Zuckerwasser auf ganz oder teilweise ausgepresste Trauben hergestellten Weine (Tresterweine, petiotisierte Weine) sind ärmer an Extraktstoffen, freien Säuren und Stickstoff, als die normalen Traubenweine, dagegen stets reich an Gerbstoff und mitunter auch an Mineralbestandteilen (namentlich Kalk), welche in erheblichen Mengen (auch Salpetersäure) durch das verwendete Wasser in den Tresterwein gelangen können. Während reine Tresterweine gewöhnlich ziemlich sicher erkannt werden können, ist der Nachweis eines Zusatzes von Tresterwein zu Traubenwein meist sehr schwierig. Aus einem hohen Gerbstoffgehalte allein darf niemals auf einen Verschnitt mit Tresterwein geschlossen werden. (Vergl. unten S. 595.)

Zu IV. No. 2. Die unter Verwendung eines Aufgusses von Zuckerwasser auf Weinhefe hergestellten Weine, die sogen. Hefenweine, sind gewöhnlich arm an Extrakt, Säuren und Gerbstoff, dagegen oft verhältnismässig reich an Mineralbestandteilen. Sie erhalten häufig Zusätze von Weinsteinsäure und Tannin. Hefenpressweine sind meist sehr reich an Stickstoff bestandteilen.

Zu IV. No. 3. Rosinen- und Korinthenweine lassen sich bislang durch die chemische Analyse nicht von Weinen aus frischen Trauben unterscheiden.

¹⁾ Vergl. hierüber J. König und W. Karsch, Zeitschr. f. anal. Chemie 1895, Bd. 34, S. 1 (vergl. unter Süssweine S. 597).

Von künstlichen Süssstoffen kommt ausser dem Saccharin auch noch das Dulcin in Betracht.

Zu IV. No. 4. Der Gehalt der Weine an Gesamtsäure schwankt im allgemeinen

zwischen 0,4 und 1,5 g in 100 ccm Wein.

Weine aus reifen Trauben enthalten in der Regel keine freie Weinsteinsäure, sehr saure Weine aus unreifen Trauben dagegen enthalten häufig freie Weinsteinsäure; ausserdem kann freie Weinsteinsäure aus Weinstein durch die Kellerbehandlung (häufiges Schwefeln) gebildet werden.

Zahlreiche Untersuchungen nach den (nicht ganz fehlerfreien) Methoden von J. Nessler und M. Barth, bezw. von Berthelot und A. de Fleurien haben ergeben, dass die freie Weinsteinsäure in Weinen mit höchstens 0,8 g Gesamtsäure in 100 ccm Wein nicht mehr als 1/6 bis höchstens 1/5 der gesamten nicht flüchtigen Säuren des Weines ausmacht, dagegen soll in Weinen mit mehr als 0,8 g Gesamtsäure der Gehalt an freier Weinsteinsäure oft viel höher sein. 1)

Der Weinsteingehalt der Weine schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen. Der Zusatz von Weinstein zum Weine kann durch die chemische Untersuchung nicht ermittelt

Unter den "säurehaltigen Körpern", deren Zusatz zum Weine gleichfalls verboten ist, sind in erster Linie die Obstweine zu verstehen. Wenn auch die Obstweine im reinen Zustande von den Traubenweinen sich wesentlich (namentlich durch das Fehlen von Weinsteinsäure und deren Salzen) unterscheiden, so ist es doch meist nicht möglich, durch die chemische Analyse einen Verschnitt von Traubenwein mit Obstwein nachzuweisen.

Der Apfelwein hat in der Regel weniger Alkohol und Säuren, dagegen mehr säure-

freien Extrakt und mehr sog. Pektinstoffe als der Traubenwein.

Ein Zusatz von Bouquetstoffen zum Weine lässt sich bis jetzt durch die chemische Analyse nicht erbringen.

Zu IV. No. 5. Als Zusätze, die den Extraktgehalt der Weine erhöhen, sind neben Gummi und Dextrin auch unreiner Stärkezucker und dextrinhaltige Honige anzusehen.

V. Die unter III und IV aufgeführten Vorschriften finden auf Schaumwein keine Anwendung (§ 5). Jedoch ist die Verwendung von Saccharin und ähnlichen Süssstoffen bei der Herstellung von Schaumwein oder Obstwein einschliesslich Beerenobstwein als Verfälschung im Sinne des § 10 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 anzusehen.

B. Sonstige Beurteilung des Weines.

Für die sonstige Beurteilung des Weines in bezug auf diejenigen Bestandteile, für welche das Weingesetz Vorschriften nicht enthält, ist noch besonders das Folgende hervorzuheben:

1. In jedem normalen Weine sind geringe Mengen von flüchtigen Säuren, vorwiegend Essigsäure, vorhanden. Grössere Mengen (erheblich mehr als 0,1 g) bilden sich in Weinen infolge nachlässiger Behandlung (Wucherung von Mycoderma aceti).

Auf Nesslers Vorschlag wurde von den im Jahre 1890 in Karlsruhe versammelten Weinchemikern der Beschluss gefasst:

- 1. Einen Wein als "zum Stiche geneigt" zu bezeichnen, wenn derselbe an flüchtigen Säuren (auf Essigsäure berechnet) bei Weissweinen 0,08 g und bei Rotweinen 0,12 g enthält, und
- 2. einen Wein als "verdorben (stichig)" zu bezeichnen, wenn der Gehalt an flüchtigen Säuren bei Weissweinen 0,12 g und bei Rotweinen 0,16 g beträgt. Selbstverständlich sind bei der Beurteilung auf Stichigkeit die sonstigen Verhältnisse des Weinesbesonders der Geschmack, zu berücksichtigen.

Spanische, ungarische, italienische und andere südliche Weine, die reich an Zucker und Weingeist sind, enthalten oft 0,2 g Essigsäure, ohne dass dieselben ungeniessbar sind.

¹⁾ B. Haas, Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Untersuchung und Hygiene 1890, Bd. 4, S. 258.

Wein. 595

2. Der Gehalt an schwefliger Säure. Über den zulässigen Gehalt der Weine an schwefliger Säure gehen die Ansichten sehr weit auseinander. Während nach einem Gutachten der medizinischen Fakultät der Universität Wien, dem sich die schweizerischen analytischen Chemiker angeschlossen haben, Weine mit mehr als 0,8 mg SO₂ in 100 ccm Wein als nicht mehr zulässig bezeichnet werden, ist nach einem Beschlusse der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie im Jahre 1890 ein Wein, welcher mehr als 8 mg SO₂ in 100 ccm Wein enthält, erst als stark geschwefelt zu bezeichnen.

Durch die von C. Schmitt und M. Ripper¹) gefundene, von anderen Seiten bestätigte Erscheinung, dass die schweflige Säure im Weine zum grossen Teil, namentlich in älteren Weinen, an Aldehyd gebunden ist und in dieser Form angeblich unschädlich oder doch viel weniger schädlich ist, als im freien Zustande, ist in der Beurteilung des zulässigen Gehaltes an schwefliger Säure eine grosse Änderung eingetreten. Die schweizer analytischen Chemiker haben daher auf Grund der Untersuchungen von Leuch über die physiologische Wirkung der aldehydschwefligen Säure beschlossen, die zulässige Grenzzahl für die gesamte schweflige Säure auf 20 mg und die für freie schweflige Säure auf 2 mg in 100 ccm Wein festzusetzen.

3. Das Verhältnis zwischen Extrakt- und Gerbstoffgehalt nach Barth, "Weinanalyse" S. 52.

Je nachdem der Wein längere oder kürzere Zeit in Berührung mit Trestern und Kämmen geblieben ist, enthält derselbe mehr oder weniger Gerbstoff. Infolge seiner Bereitungsweise enthält daher der Rotwein im allgemeinen mehr Gerbstoff $(0,05-0,2\,^0/_0)$ und darüber) als Weissweine $(0,002-0,010\,^0/_0)$; Rotweine zeigen auch gewöhnlich einen höheren Extraktgehalt als Weissweine, da erstere mit dem Gerbstoffe auch zugleich entsprechende Mengen anderer Extraktivstoffe aus den Trestern und Kämmen ausgelaugt haben. Besonders tritt dies bei Rotweinen aus südlichen Ländern, deren Gerbstoffgehalt zuweilen $0,4\,^0/_0$ überschreitet, hervor.

Tresterweine (weisse) sind extraktarme und zugleich gerbstoffreiche Weine.

Zu bemerken ist ferner, dass bei Weissweinen ein höherer Gerbstoffgehalt dadurch entstehen kann, dass der Wein vor dem Schönen einen Zusatz von Tannin erhalten hat, welches letztere nachher durch das Schönungsmittel nicht wieder vollständig abgeschieden wurde. — Schönungsmittel verringern den Gerbstoffgehalt der Weine (bei Rotweinen auch zugleich den Farbstoffgehalt).

4. Der Gehalt an den einzelnen Mineralstoffen.

Hierüber äusserte sich die im Jahre 1884 im Kaiserl. Gesundheitsamte versammelte Kommission in folgendem Sinne:

Für den Gehalt an den einzelnen Mineralstoffen können allgemein gültige Grenzwerte nicht angenommen werden, da der Gehalt des Weines an diesen sehr schwankend ist.

Die Annahme, dass bessere Weinsorten stets mehr Phosphorsäure enthalten sollen als geringere, ist unbegründet.

Weine, welche mehr als 0,05 g Kochsalz in 100 ccm Wein enthalten, sind zu beanstanden. Ausnahmen können vorkommen bei Weinen, welche von kochsalzreichen Böden stammen. Der Chlorgehalt bei normalen Weinen beträgt gewöhnlich nur 0,002—0,006 g entsprechend 0,003—0,010 g Kochsalz in 100 ccm. Der Gehalt an Chlor kann grösser werden, entweder durch Verwendung einer kochsalzhaltigen Eiweiss- oder Hausenblasenschöne oder eines kochsalzreichen Brunnenwassers zum Strecken oder endlich durch Zusatz von Kochsalz in Substanz, um die Armut des gestreckten Weines an Mineralbestandteilen zu verdecken.

Der gesetzlich vorgeschriebene Höchstgehalt der Rotweine an Schwefelsäure wurde schon oben (S. 591) besprochen.

¹⁾ Weinbau und Weinhandel 1890, Bd. 8, S. 168, und Journ. f. prakt. Chemie 1892, Bd. 46, S. 427.

Einfluss von Krankheiten auf die Zusammensetzung des Weines.

Durch verschiedene Einflüsse können Weine schleimig (zäh, weich), schwarz, braun, trübe oder bitter werden; sie können auch sonst Farbe, Geschmack und Geruch wesentlich ändern; ferner kann der Farbstoff der Rotweine sich in fester Form abscheiden, ohne dass alle diese Erscheinungen an und für sich berechtigen, die Weine deshalb als unecht zu bezeichnen.

Ein Schwarzwerden, Braunwerden des Weines kann stattfinden, wenn derselbe längere Zeit mit rostendem Eisen (Fassreifen, Nägel) in Berührung kommt. Die schwarze Trübung ist gerbsaures Eisen, welches sich allmählich absetzt oder durch Schönen beseitigt werden kann.

Das Bräunen oder Fuchsigwerden des Weines kann aber auch durch eine fehlerhafte, mangelhafte Hauptgärung und eine infolge dessen später bei Luftzutritt wieder eintretende Nachgärung hervorgerufen werden. Diese Krankheit kann durch Lüften des Weines und wiederholtes Abziehen desselben auf frische Fässer unter gleichzeitigem Schönen gehoben werden.

Mancher Wein wird während und bald nach der Gärung faden ziehend, schleimig, zäh, wenn (meist unter dem Einfluss frühzeitiger Essigbildung bei langsamer, ungleichmässiger Gärung) ein kleiner Teil des Zuckers in Mannit übergegangen und dann die Schleimgärung eingegangen ist. Ganz besonders ist dies der Fall bei mit Rohrzucker versetztem Wein, weil derselbe aus Mangel an genügender Hefe nicht invertiert wird und sehr leicht unregelmässig vergärt.

Das Bitterwerden kommt ganz besonders bei Rotweinen vor und beruht auf einer Zersetzung des ursprünglich darin vorhandenen Gerhstoffes.

Kahmig-Kuhnigwerden des Weines. Wenn von der Oberfläche ruhig lagernder Weine mit weniger als 10 Gewichtsprozenten Weingeist nicht sehr sorgfältig die Luft abgehalten wird, so bildet sich darauf eine weisse Decke von einer üppig wuchernden Kahm-(Kuhnen-) Pilzvegetation (Mycoderma vini); durch den Kahmpilz, als energischen Sauerstoff-überträger, wird der Weingeist des Weines zu Kohlensäure verbrannt, aber auch Extraktbestandteile, unter anderen Säure, werden aus dem Weine aufgezehrt. Solche stark verkuhnte Weine besitzen nach Entfernung der Kuhnendecke faden Geruch und Geschmack, niederen Weingeistgehalt, wenig Säure. Bei fortschreitender Zerstörung des Weingelstes können sie in vollständige Fäuluis übergehen.

Siedelt sich bei schlecht vor Luft geschützten Weinen statt des Kahmpilzes der Essigpilz (Mycoderma accti) an, so wird der Weingeist nicht zu Kohlensäure, sondern zu Essigsäure oxydiert. Der Essigpilz (Mycoderma aceti) kann noch bei 12 Gewichtsprozenten Weingeist im Wein wachsen.

Das Umschlagen oder Brechen des Weines findet man vorwiegend bei Rotweinen. Die Weine, auch wenn sie vollständig vergoren sind, trüben sich unter schwacher Kohlensäureentwicklung. Der Wein nimmt einen unangenehmen Geruch und Geschmack an und wird schliesslich ganz ungeniessbar. Rotweine werden braun. Die Krankheit wird durch mehrere Mikroorganismen verursacht. Es findet vorwiegend eine Zersetzung des Weinsteins statt.

Der sogenannte Böckser, ein Geruch und Geschmack des Weines nach faulen Eiern, entsteht durch Schwefelwasserstoffbildung im Wein. Schwefelwasserstoff kann im Wein auftreten durch Aufnahme von Schwefelverbindungen seitens der Rebenwurzeln aus dem Boden, oder durch längeres Verbleiben von Schwefel im gärenden Wein, der mit geschwefelten Traubentrestern (Mittel gegen Traubenkrankheit) oder durch Abtropfen schmelzenden Schwefels, vom Einbrennen herrührend, in den Wein gelangt, oder endlich durch faulige Zersetzung der am Boden des Fasses noch befindlichen Hefe des Weines.

Geruch und Geschmack des Weines können noch geändert werden durch andere Fäulnisprodukte der Hefe, durch faule Trauben oder schlechte, schimmelige Fässer, zu langes Lagern in nur teilweise gefüllten Fässern etc.

Süsswein. 597

Der Farbstoff des Rotweins ist ausserordentlich leicht ausfällbar. Mit jeder Weinsteinabscheidung im Wein durch Kälte oder sonstige Einflüsse verliert der Rotwein zugleich auch merkliche Mengen von Farbstoff.

Wenn braunwerdende Stoffe von teilweise fauligen Trauben im Rotwein sich unter dem Einfluss der Luft absetzen, so können sie unter Umständen den gesamten Farbstoff mit ausfällen und dem Wein ein missfarbiges Aussehen verleihen.

Auch geringe Mengen von Fuchsin können sich mit solchen Stoffen niederschlagen; sie können aber auch von den Fasswandungen aus durch einen andern fuchsinfreien Rotwein, welcher später in das Fass kommt, teilweise wieder gelöst werden.

Nachgärung. Wenn in einem Weine während des Sommers eine starke Gärung auftritt, so gestattet dies noch nicht die Annahme, dass ein Zusatz von Zucker oder zuckerreichen Stoffen, z. B. Honig u. a., stattgefunden habe, denn die erste Gärung kann durch verschiedene Umstände verhindert oder der Wein kann mit zuckerreichem Wein verschnitten sein.

Süssweine.

Für die Untersuchung der Süssweine gelten die Vorschriften der amtlichen "Anweisung für die chemische Untersuchung des Weines" ebenso wie für gewöhnliche Weine und ist auch für die Beurteilung aller Süssweine das Weingesetz massgebend.

Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Weinen lässt das Weingesetz bei der Beurteilung für Süssweine folgendes zu:

- 1. Die Bestimmung, dass Rotweine im Liter nicht mehr Schwefelsäure enthalten dürfen, als in 2 g neutralem schwefelsaurem Kalium enthalten sind, findet auf Rotweine, welche als Dessertweine (Süd-, Süssweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen, keine Anwendung.
- 2. Bei Süssweinen, welche nicht als deutsche in den Handel kommen, ist ein Zusatz von mehr als 1 Raumteil Alkohol auf 100 Raumteile Wein nicht verboten.
- 3. Bei Weinen, welche als Dessertweine (Süd-, Süssweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen, gilt ein Zusatz von Rosinen zu Most oder Wein nicht als Verfälschung.

Im allgemeinen ruht die Beurteilung der Süssweine zur Zeit noch auf sehr schwachen Füssen.

E. List verlangte von einem konzentrierten (d. h. einem durch Konzentration des Mostes gewonnenen, ca. 20 g Zucker enthaltenden) Süssweine, dass er mindestens 4 0 /o zuckerfreien Extrakt und 0,04 g Phosphorsäure enthalte. Diese Anforderung wurde später als nur für Medizinalweine zutreffend bezeichnet. Auf dem internationalen Nahrungsmittelchemiker-Kongress in Wien (1891) wurde auf Antrag von L. Röseler der Beschluss gefasst, dass von gut bereiteten Tokayern ein Phosphorsäuregehalt von nahezu 0,06 g P_2O_5 in 100 ccm Wein zu fordern sei.

Zu diesen Grenzzahlen, die einen Ausdruck der Konzentration des verwendeten Mostes geben sollen, ist noch zu bemerken, dass der Bestimmung des zuckerfreien Extraktes seiner Zeit andere Methoden bezw. Tabellen zu Grunde gelegt wurden, als sie heute durch die amtliche Anweisung vorgeschrieben sind, und daher jene Zahl noch mehr an Bedeutung verliert.

Die grösste Bedeutung für die Beurteilung der Art der Herstellung der Süssweine kommt den Bestimmungen des Stickstoffs, des Glycerins — so ungenau die Methode an sich auch bei Süssweinen sein mag — sowie der getrennten Bestimmung der Dextrose und Lävulose (vergl. S. 219) zu.

Letztere Bestimmungen sind deshalb von grosser Bedeutung, weil sie einen teilweisen Einblick in die Art der Bereitung der Süssweine gestatten; da nämlich bei der Gärung die Dextrose rascher zersetzt wird als die Lävulose, so deutet ein wesentlich höherer Gehalt eines Süssweines an Lävulose als an Dextrose (etwa im Verhältnis von 120–500 und

mehr Lävulose: 100 Dextrose) auf eine stattgehabte teilweise Vergärung des Mostes hin. Ebenso kann man den Gehalt des Süssweines an Glycerin für diese Zwecke mit heranziehen.

Ein sehr niedriger Gehalt eines Süssweines an Stickstoffsubstanz bei einem hohen Zuckergehalt deutet auf einen Zusatz von Rohrzucker zum Most oder Wein hin.

IV. Rohweinstein und Weinhefe.

Zur Wertbestimmung der Rohweinsteine und Weinhesen wendet man die zuerst von Goldenberg, Geromet & Co. angegebene, später von F. Gantter und R. Fresenius verbesserte Methode¹) an:

Kalium und etwa 150 ccm Wasser 30 Minuten unter öfterem Umrühren gekocht: alsdann wird das Ganze in einen 200 ccm fassenden Messkolben gespült und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. Bei Weinhefen fügt man noch weiter 3 ccm Wasser zu, um einen Ausgleich für das Volumen des unlöslichen Rückstandes herbeizuführen. Die gut umgeschüttelte Lösung filtriert man nach dem Absetzen durch ein trockenes Faltenfilter und verdampft 100 ccm des Filtrats in einer Schale auf etwa 25 ccm. Hierzu fügt man unter Umrühren 5 ccm Eisessig und erwärmt die bedeckte Schale ungefähr 15 Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit 100 ccm absolutem Alkohol versetzt, kräftig umgerührt und der Niederschlag nach etwa 15 Minuten auf ein Filter von 5 cm Radius unter Anwendung der Wasserluftpumpe abfiltriert. Der Niederschlag wird so lange mit Alkohol von 96 % ausgewaschen, bis 20 ccm des zuletzt ablaufenden Waschalkohols, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit 3 Tropfen 1/5 Normallauge versetzt, alkalische Reaktion zeigen.

Das Filter samt Niederschlag bringt man hierauf in die Schale zurück, fügt etwa 200 ccm Wasser zu, erhitzt zum Sieden und titriert mit $^1/_2$ Normallauge unter Anwendung von empfindlichem neutralem Lackmuspapier. Sobald die Lösung bei der Titration nur noch schwach saure Reaktion zeigt, wird noch einige Zeit weiter gekocht und alsdann rasch zu Ende, d. h. bis eben zum Auftreten einer erkennbar alkalischen Reaktion, titriert. Die angewendete $^1/_2$ Normallauge wird auf chemisch reine und bei $100^{\,0}$ getrocknete Weinsteinsäure eingestellt, wobei man unter Verwendung desselben Lackmuspapiers genau his zu dem gleichen Endpunkte titriert.

B. Philips & Co. haben dieses Verfahren dahin abgeändert, dass sie 10 g Weinstein oder Hefe mit 150 ccm Wasser aufkochen und mit Normalnatronlauge genau neutralisieren; hierdurch geht alles Kaliumbitartrat in Lösung, während Calciumtartrat unangegriffen bleibt. Mit der Lösung wird wie vorstehend verfahren, d. h. man bringt die Lösung samt Niederschlag auf 200 ccm — bei Hefe auf 203 ccm — und scheidet den Weinstein ab. Da aber die Lösung keiu kohlensaures Kalium enthält, so setzt man nicht 5 ccm, sondern nur 3 ccm Eisessig zu. Auf diese Weise findet man den wirklichen Gehalt an Kaliumbitartrat, während die Differenz zwischen diesem Wert und dem nach vorstehendem Verfahren gefundenen Resultat — Bestimmung der gesamten Weinsäure — den Gehalt an Calciumtartrat in Äquivalenten Bitartrat liefert.

Die Untersuchung von Weintrestern auf Futterwert erfolgt nach S. 239.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 29, S. 577 und 579.

Wasser.

Untersuchung von Trinkwasser.

Örtliche Voruntersuchung und Probenahme.

Die richtige Probenahme eines Wassers ist für das Ergebnis der Untersuchung nicht minder wichtig, wie die chemische und bakteriologische Untersuchung selbst. Gerade dadurch, dass man das Wasser entweder nicht in der richtigen Weise entnimmt, oder in ungentigend gereinigte Gefässe füllt, und letztere mit unreinen bereits gebrauchten Korken etc. verschliesst, werden vielfach die gröbsten Versehen begangen und damit die weitere Untersuchung eines Wassers mehr oder weniger wertlos.

Aus dem Grunde soll als erster Grundsatz einer richtigen Wasseruntersuchung gelten, dass die Proben thunlichst von dem Sachverständigen selbst entnommen werden.

Der Probenahme soll aber

1. eine Untersuchung der örtlichen Verhältnisse

vorhergehen.

Hierbei ist zu beachten, ob das Wasser

a) ein sogenanntes offenes Wasser ist, d. h. einem Teiche, See, Aufstaubehälter (Cisterne), Flusse oder einem nicht eingedeckten Brunnen (Ziehbrunnen) oder einer nicht eingedeckten Quelle entstammt.

Solche Wässer sind meistens unklar, mehr oder weniger warm und aus dem Grunde weder angenehm noch appetitlich als Trinkwasser. Auch können sie aus der Luft oder durch Abgänge aus menschlichen Wohnungen leicht Krankheitskeime aller Art aufnehmen. Nicht selten findet man in solchen offenen Wasserbehältern oder unbedeckten Brunnen tierische Kadaver aller Art;

b) ein sogenanntes geschlossenes Wasser ist, d. h. einem gedeckten Kesselbrunnen oder einem Röhrenbrunnen entstammt.

Bei diesen Brunnen ist eine Verunreinigung des Wassers in genütgender Tiefe und einem reinen Boden nicht zu befürchten, wenn dieselben die am Schlusse beschriebenen Eigenschaften, die an einen hygienischen Anforderungen entsprechenden Brunnen gestellt werden, besitzen, d. h. wenn sie so eingerichtet sind, dass weder von oben noch von den Seiten offene, unfiltrierte Tagewässer irgend welcher Art zufliessen können.

Aus dem Grunde sind zu beachten:

α) die Tiefe des Brunnens, d. h. die Tiefe der Wasserschicht unter der Erdoberfläche, aus welcher das Wasser geschöpft wird, ferner der gewöhnliche Stand des Grundwassers, seine Schwankungen und seine Stromrichtung;

β) die Beschaffenheit des Bodens und zwar sowohl der unteren Bodenschichteu, in welchen der Wasserspiegel des Brunnens sich befindet, als auch der Bodenschichten oberhalb des Wasserspiegels, durch welche event. das Regen- und Tagewasser zum Brunnen filtriert:

γ) die Art der Wandung des Brunnens, also ob Röhrenbrunnen oder Kesselbrunnen, und bei letzterem, ob die Wandung aus Bruch- oder Backsteinen, mit Kalk- oder

Cementmörtel gemauert ist, ob die wasserführende Schicht bezw. der Wasserbehälter in Steinmauerung oder aus Holz, event. aus welchem Holz gefasst ist;

6) die Lage und Bedeckung des Brunnens, ob die Bedeckung bezw. die Wölbung des Brunnens sicher wasserdicht ist, so dass von oben kein Wasser eindringen kann, ob dieselbe höher wie notwendig, oder tiefer liegt, als die umliegende Bodenoberfläche, ob der Brunnen an einem Abhange oder in einer Vertiefung liegt;

ε) die Umgebung des Brunnens, ob und in welcher Entfernung vom Brunnen sich Aborte, Jauchebehälter, Mistgruben oder Stallungen, ob und in welcher Entfernung sich Rinnsale, Abzugsgräben oder Bäche, die Schmutzwasser aus dem Hause oder aus bewohnten Ortschaften oder von Fabriken bezw. industriellen Anlagen und von welchen mit sich führen, befinden.

Hierbei kann aher nicht genug betont werden, dass man bezüglich der Beurteilung über die etwaigen Beziehungen einer Brunnenverunreinigung zu den unreinen Abläufen sehr vorsichtig sein muss. Wenn sich z. B. ein Brunnen durch Abort- oder Jauchestoffe verunreinigt zeigt, so darf man nicht ohne weiteres die nächstgelegene Abort- oder Jauchegrube hierfür verantwortlich machen, es sei denn, dass sich der Zufluss des Inhaltes derselben in den Brunnen direkt verfolgen oder sehen lässt. Wenn das nicht der Fall ist, so ist zu berücksichtigen, dass auch entfernt liegende Abort- oder Jauchegruben an der Verunreinigung beteiligt sein oder diese allein verursachen können, nämlich dann, wenn auf oder in die wasserführende Schicht für das betreffende Brunnenwasser auch der Inhalt dieser Abort- oder Jauchegruben gelangt, oder die nächstgelegenen Gruben dieser Art völlig wasserdicht sind und nicht sin den Boden gelangen lassen. Über den zu liefernden Nachweis vergl. unter 4 S. 604;

c) ein Leitungswasser vorliegt. Hierbei muss ermittelt werden, ob das Leitungs wasser Quell- oder Grundwasser, oder filtriertes Teich-, See- oder Flusswasser ist. Wenn Quell- oder Grundwasser zur Leitung dient, so kommen alle die unter b genannten, zu berücksichtigenden Gesichtspunkte in Betracht. Bei filtriertem Teich-, See- oder Flusswasser ist sowohl die Filtermasse, wie die Art der Filtration zu ermitteln, und ferner, ob die zur Filtration gelangenden Wässer entweder fortgesetzt oder zeitweise verunreinigende Zuflüsse aus bewohnten Ortschaften oder von Fabriken bezw. industriellen Anlagen erhalten, und von welchen.

Auch ist die Art der Masse der Leitungsröhren zu berücksichtigen, ob dieselben aus Eisen, Kupfer, Blei oder Zinn mit Bleimantel bestehen.

2. Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle.

Nachdem man die unter b erwähnten inneren und äusseren Verhältnisse des Brunnens festgestellt hat, bestimmt man:

a) Die Tiefe des Brunnens bezw. des Grundwassers. sofern diese nicht schon bekannt ist; zu dem Zweck muss der Brunnen entweder aufgedeckt oder ein neues Bohrloch angelegt werden.

Die Tiefe kann dann zweckmässig, wenn das Wasser nicht sehr flach steht und mit einer Messstange erreicht werden kann, mit dem nebenstehenden v. Pettenkofer'schen Schalenapparat (Fig. 197) gemessen werden. Derselbe besteht aus mehreren kleinen Schälchen, die in einer Entfernung von 0,5 cm an einem Stabe angebracht sind; letzterer hängt an einem Messbande; das oberste Schälchen bildet den Nullpunkt des Messbandes. Bei der Messung wird der Apparat in den Brunnen gelassen, bis er ins Wasser eintaucht, dann das Messband an der Bodenoberfläche - bzw. einem festen Punkt für längere Zeit fortgesetzte Messungen -abgelesen. Darauf wird der Messapparat herausgezogen und nachgesehen, wieviel Schälchen nicht in das Wasser eingetaucht haben: diese Zahl muss mit 0,5 multipliziert, das Produkt zu der abge-

lesenen Bandstrecke hinzugezählt werden, um die genaue Tiefe des



Fig. 197. Schalenapparat zur Messung des Grundwasserstandes nach v. Petten-

Wasserspiegels unter der Bodenoberfläche bezw. dem festen Punkt zu erhalten.

b) Die Beschaffenheit des Bodens. Die Beschaffenheit der Bodenschichten bis zur Wasserschicht des Brunnens, sowie der Bodenschicht, in welcher das Brunnenwasser sich sammelt, ist nech schwieriger zu ermitteln, als die Tiefe des Brunnens, weil ein einfaches Aufdecken des Brunnens keinen Aufschluss giebt. Für geringere Tiefen bis zu 3 m kann man sich des S. 5 abgebildeten Tellerbohrers bedienen, für grössere Tiefen sind kräftigere Bohrvorrichtungen erforderlich; in anderen Fällen können neue Brunnenanlagen oder sonstige Bohrungen in der Nähe des fraglichen Brunnens Aufschluss geben. Die Bohrungen selbst werden in unmittelbarer Nähe des Brunnens, thunlichst an 2 Seiten vorgenommen.

An diese Ermittelungen schliessen sich dann die über die Art der Brunnenwandung,

Bedeckung etc. nach 1b.

c) Prüfung des Wassers auf Geschmack, Geruch und Aussehen, ob hell und klar etc.

Der Geruch des Wassers tritt durchweg am deutlichsten beim schwachen Erwärmen desselben auf, der Geschmack dagegen wird zweckmässig bei etwa 150 ermittelt.

Zur Beurteilung des Aussehens, ob hell und klar, getrübt oder gefärbt, bedient man sich am besten etwa 70 cm langer und 20 mm weiter Cylinder von farblosem Glase, in welchen sich auch die Schwebestoffe niederschlagen und leicht beurteilt werden können. Die mit Wasser gefüllten Cylinder stellt man auf weisses Papier und beurteilt das Aussehen, indem man sowohl von oben in die Cylinder, als auch seitwärts durch dieselben sieht.

d) Ermittelung der Temperatur und der Reaktion des Wassers.

Wenn das Wasser einigermassen zugänglich ist, so senkt man ein in Zehntelgrade eingeteiltes Thermometer in das Wasser, lässt es geraume Zeit darin und beobachtet den Stand desselben direkt so oft und so lange, bis keine Änderung mehr eingetreten ist.

Stand desselben direkt so oft und so lange, bis keine Änderung mehr eingetreten ist.

Bei tieferem Quell- und Grundwasser senkt man eine grosse Flasche mit dem darin befindlichen Thermometer in das Wasser, lässt sie, nachdem sie sich gefüllt hat, noch 20—30 Minuten darin verweilen, und liest die Temperatur unmittelbar nach dem Emporziehen ab.

Bei einem nicht zugänglichen Brunnen oder wenn das Wasser aus einer Leitung ausströmt, verfährt man in der Weise, dass man das Wasser mittelst eines grossen Trichters oder weiten Rohres bis auf den Boden eines grossen Gefässes (Eimer oder Kübel) leitet, hierin das Thermometer taucht und das Wasser so lange durch- und überfliessen lässt, bis die Temperatur konstant geworden ist.

Mit dieser Ermittelung kann gleichzeitig die der Reaktion des Wassers verbunden werden, wozu man sich des empfindlichen roten sowohl wie blauen Lackmuspapiers, welches man in einem dicht schliessenden (Jefäss aufbewahrt hat, bedient. Um die geringen Veränderungen besser unterscheiden zu können, befeuchtet man Streifen desselben Lackmusoder Curcumapapiers mit destilliertem Wasser und vergleicht die Färbungen. Stark kohlensäurehaltiges Wasser zeigt häufig eine saure Reaktion, während längere Zeit gestandenes oder gekochtes Wasser alkalisch reagiert.

e) Probenahme des Wassers. Das erste Erfordernis für die Probenahme des Wassers ist die vollständige Reinheit der Gefässe, sowohl derjenigen, welche zum Schöpfen, als auch derjenigen, welche zum Versenden bezw. Aufbewahren dienen. Für letzteren Zweck empfehlen sich Flaschen von weissem Glase mit Glasstöpselverschluss.

α) Für Zwecke der chemischen Untersuchung werden die Flaschen vorher mit Salzsäure, darauf mit heissem Wasser gereinigt, zuletzt mit kaltem destilliertem Wasser nachgespült. Statt der Glasstöpsel kann man sich auch der Korkpfropfen bedienen, jedoch dürfen diese noch nicht gebraucht, sondern müssen neu sein und dazu in derselben Weise wie die Flaschen gereinigt werden.

Flaschen wie Stöpsel werden vor dem Füllen mit dem betreffenden Wasser mehrere male nachgespült und dann gefüllt bezw. verwendet.

Bei einem offenen zugänglichen Wasser hält man die Flasche einfach einige Centimeter unter der Oberfläche und zwar so, dass weder die etwaige staubige oberste Schicht des Wassers in die Flasche treten kann, noch Schlamm aus den untersten Schichten aufgerührt wird. Wenn man das Wasser nicht mit dem Arm erreichen kann, befestigt

man je nach der Entfernung die Flasche an einer Stange unter Beschwerung mit einem Gewicht und senkt sie so vorsichtig unter das Wasser.

Handelt es sich um ein Brunnenwasser, so wird die Pumpe erst einige Minuten in Betrieb gesetzt und so lange gepumpt, bis sicher alles Wasser aus den Leitungsröhren entfernt ist; dann wird die Flasche untergehalten, erst wie oben einigemale mit dem Wasser nachgespült und dann gefüllt

Bei einem Leitungswasser öffnet man den Hahn, lässt erst einige Minuten das in der Rohrleitung stehende Wasser aussliessen und verfährt dann wie vorhin.

Soll das Wasser aus grösseren Tiefen entnommen werden, so kann man sich eines ähnlichen Schöpfgefärses bedienen, wie es unter "Untersuchung von Schmutzwasser" abgebildet ist.

Zweckmässiger sind noch Schöpfvorrichtungen der nachstchenden Art.

Eine Glasslasche mit künstlich durch eine Messingplatte beschwertem Glasstöpsel befindet sich in einem Messinggestell, das auf dem Boden entweder mit einer Bleiplatte oder

durch ein unten in der Mitte herunterhängendes Gewicht so beschwert ist, dass die Flasche von selbst untersinkt. Nachdem man die Flasche bei schliessendem Glasstöpsel auf die gewünschte Tiefe unter das Wasser gesenkt hat, öffnet man dieselbe durch Ziehen an der mittleren Schnur, lässt dieselbe, wenn die Flasche gefüllt ist, wieder sinken und zieht die geschlossene Flasche heraus.

Ähnliche Schöpfvorrichtungen für Wasser aus grösseren Tiefen haben R. Fresenius¹) und v. Esmarch²) angegeben: B. Fischer³) benutzt Metallcylinder, in deren Boden und Deckel sich gut schliessende Ventile befinden, die sich beim Herabsinken in Wasser von selbst öffnen, beim Heraufziehen dagegen schliessen.

Der Inhalt der Gefässe wird nach der ersten Füllung ausgegossen und erst der Inhalt der 2. Füllung für die Untersuchung verwendet.

Für die Zwecke der chemischen Untersuchung eines Wassers sind durchschnittlich mindestens 2 Liter erforderlich.

β) Probenshme für die bakteriologische Untersuchung.

Für diese ist eine noch grössere Vorsicht geboten, als für die Probenahme zur chemischen Untersuchung. Als erster Grundsatz muss beachtet werden, dass die Proben nur in genügend sterilisierten Gefüssen und so entnommen werden müssen, dass eine Beimengung von Bakterien aus der Luft, von den Händen oder der Schöpfvorrichtung zu dem Wasser völlig ausgeschlossen ist.

Fig. 198. Schöpfgefüss für Wasser aus grösseren Tiefen.

Bei zugänglichen offenen Wässern wie Quellen, Teichen, Seen etc. kann man einfach unter die Oberfläche mit der be-

reits erwähnten Vorschrift sterilisierte kleine Flaschen untertauchen, bei Pumpbrunnen oder Leitungswasser hält man die Flaschen, nachdem das Wasser einige Zeit geflossen und alles Wasser aus der Rohrleitung entfernt ist, unter den laufenden Strahl.

Viel besser aber ist es, dass man Glaskölbchen, Glaskugeln oder Reagenzröhrchen zur Hälfte mit Wasser füllt, den Hals in der Flamme zu einer feinen Spitze auszieht, umbiegt, dann das Wasser zum Kochen erhitzt, bis dasselbe fast ganz verdampft ist. Auf diese

⁸) Ebendort S. 573.

¹⁾ R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., 8. 189.

⁵) Vergl. Th. Weyl, Handbuch d. Hygiene Bd. 1, S. 572.

Probenahme.

603

Weise wird das Gefäss nicht nur sterilisiert, sondern auch luftfrei. Wenn das Wasser fast ganz verdampft ist, schmilzt man die Spitze zu und lässt erkalten.

Behufs Verwendung zur Probenahme hält man die Spitze unter der Oberfläche des betreffenden Wassers, bricht die Spitze mit einer Pincette ab, wartet, bis sich dasselbe mit Wasser gefüllt hat und schmilzt das Röhrchen, wenn man die bakteriologische Untersuchung nicht an Ort und Stelle ausführen will, wieder rasch vor der Lampe zu.

Um das Wasser für bakteriologische Untersuchungen aus grösseren Tiefen zu entnehmen, befestigt man nach Sclavo, 1) wie Fig. 199 zeigt, das wie oben luftleer gemachte Röhrchen A an einer Schnur D, die an der Öse b des Eisenringes F befestigt ist und durch die Öse f der umgebogenen Kapillare des Glasröhrchens geht. An der anderen Öse des Eisen-

ringes F hängt ein Bleigewicht B. Bei c befindet sich ein Knoten, bei d ein Feilstrich im ausgezogenen Hals des Röhrchens. An der Schnur D befindet sich ein 2. Laufgewicht C, welches durch eine besondere Schnur festgehalten wird.

Wenn man das Röhrchen bis auf die gewünschte Tiefe unter das Wasser gesenkt hat, lässt man das Laufgewicht C fallen. Hierdurch wird die Kapillare abgebrochen — nicht aber das Röhrchen zertrümmert, weil der Knoten c über dem Röhrchen A das Gewicht aufhält —; das Röhrchen dreht sich mit der geöffneten Spitze nach unten und füllt sich mit Wasser, wird heraufgezogen und wie vorstehend angegeben behandelt.

Ausser dieser sind noch mehrere andere Schöpfvorrichtungen für Entnahme von Wasser für die bakteriologische Untersuchung vorgeschlagen, die A. Gärtner²) näher beschrieben hat.

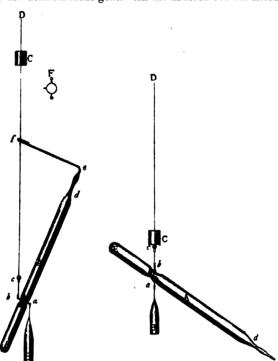


Fig. 199. Schöpfvorrichtung für Wasser aus grösseren Tiefen zu bakteriologischen Untersuchungen.

Die entnommenen Wasserproben werden am zuverlässigsten gleich an Ort und Stelle für die bakteriologische Untersuchung weiter verarbeitef und zwar zu Rollröhrchen- oder Schalenkulturen (vergl. weiter unten S. 636).

Die Rollröhrchen wie Schalen werden zunächst genügend mit Papier, dann mit Watte umhüllt, aufeinandergelegt, dann mehrmals mit Papier und Watte umgeben, um sie genügend gegen Kälte wie Wärme zu schützen, und im Laboratorium weiter untersucht.

Müssen dagegen die Wasserproben verschickt werden, so schmilzt man die Kapillare an den Röhrchen schnell zu, versieht sie mit Etiketten und verpackt sie nach Umhüllung mit Papier zwischen Watte in einem wasserdichten Kasten (Deckelverschluss mit Gummi-

¹⁾ Vergl. Th. Weyl, Handbuch der Hygiene 1896, Bd. 1, S. 570.

²⁾ G. Walter und A. Gärtner, Handbuch der Untersuchung und Beurteilung des Wassers, 1895, 4. Auflage, S. 669 und ff.

packung). Diesen Kasten stellt man in einen grösseren, ebenfalls wasserdichten Kasten und umgiebt ihn alsdann mit Eisstückehen.

8. Chemische Untersuchungen an Ort und Stelle.

Eine örtliche chemische Untersuchung empfiehlt sich unter allen Umständen für diejenigen Bestandteile eines Wassers, welche beim Versand eine Verflüchtigung (wie freie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff) oder eine Zersetzung (wie salpetrige Säure und Ammoniak) erleiden können.

Auf erstere beiden Bestandteile ist unbedingt an Ort und Stelle zu prüfen, während für letztere beiden Bestandteile die örtliche Untersuchung nicht so unbedingt erforderlich ist.

Über die Art der Ausführung dieser Untersuchungen vergl. weiter unten, für den Nachweis freier Kohlensäure, des Ammoniaks und der salpetrigen Säure unter Trinkwasser S. 608 bezw. S. 610 u. 616, bezw. für den Nachweis von Schwefelwasserstoff unter "Schmutzwasser" (S. 653).

Die dort angegebenen Utensilien und Reagentien sind in sachgemässer Verpackung mit an Ort und Stelle zu nehmen.

4. Direkter Nachweis von verunreinigenden Zuflüssen.

Wenn es sich um Beantwortung der Frage handelt, ob ein Brunnen oder eine Quelle durch irgend einen bestimmten Zufluss aus der Umgebung verunreinigt wird, so richtet sich die Beweisführung ganz nach der Art des vermuteten verunreinigenden Zuflusses.

Wenn das verunreinigende Wasser seitlich direkt zu dem Brunnen bezw. der Quelle etc. zusliesst und beobachtet werden kann, so entnimmt man Proben von dem zusliessenden Wasser und aus dem Behälter oder der Rinne, welche das vermutliche verunreinigende Wasser führen, untersucht beide, um sestzustellen, ob sie gleiche Bestandteile enthalten. Bejahendenfalls ist alsdann der Nachweis des verunreinigenden Zuslusses direkt erbracht.

Lässt sich ein solcher offener seitlicher Zufluss nicht beobachten, enthält aber der vermutliche verunreinigende Zufluss irgend einen seltenen charakteristischen Bestandteil, z. B. Rhodanverbindungen aus Gaswasser, oder grössere Mengen von Chloriden, oder Zink-Kupfersalze oder Kaliseifen etc., so kann man den Nachweis dadurch führen, dass man das betreffende Brunnen- oder Quell- oder Flusswasser auf diese Bestandteile untersucht.

Auch Abortstoffe lassen sich zuweilen nach der Methode von P. Griess direkt in einem Brunnenwasser nachweisen (vergl. weiter unten S. 625).

Andere charakteristische Verunreinigungen geben sich durch den Geruch zu erkennen, z. B. Leuchtgasbestandteile aus undichten Röhren, Petroleum von Ausflüssen aus Petroleumlagern etc.

Unter Umständen erleiden die Bestandteile der verunreinigenden Zuflüsse beim Durchfiltrieren durch den Boden eine Umsetzung, z. B. die Sulfate von Zink, Kupfer, Eisen, die Kaliseifen mit Kalk- und Magnesiaverbindungen des Bodens, indem sich die Sulfate oder fettsauren Salze der letzteren Basen bilden und das Wasser eine aussergewöhnlich erhöhte Menge von Calcium- und Magnesiumsulfat oder von Kaliumsulfat und Kaliumkarbonat annimmt, während die ersteren Basen vom Boden absorbiert werden. Es kann dann indirekt der Nachweis der Verunreinigung durch die quantitative Bestimmung dieser Bestandteile in dem Wasser erbracht werden.

Der Ammoniak- und organische Stickstoff aus Abort- und Jauchegruben wird im Boden zu Salpetersäure oxydiert und giebt sich im Wasser durch einen erhöhten Gehalt an letzterer zu erkennen.

In anderen Fällen bleibt nichts anderes übrig, als die Bodenschichten zwischen dem Brunnen und dem vermutlichen verunreinigenden Zufluss aufzugraben oder durch Bohrungen auf die fraglichen verunreinigenden Bestandteile zu untersuchen. Verunreinigungen aus Abortgruben z. B. geben sich durch einen hohen Gehalt des Bodens an Stickstoff und Kohlenstoff, Leuchtgasbestandteile durch den Gehalt an Naphthalin zu erkennen.

Wiederum in anderen Fällen kann man den Zusammenhang zwischen dem verurreinigenden Zufluss und dem Brunnen dadurch nachweisen, dass man ersterem einen intensiv

färbenden, schmeckenden oder riechenden Stoff zufügt, der durch die Bestandteile des verunreinigenden Zuflusses selbst in starker Verdünnung nicht verändert wird, und der sich alsdann, wenn ein solcher Zusammenhang besteht, nach einiger Zeit in dem Brunnenoder Quellwasser ebenfalls nachweisen lassen muss.

H. Nördlinger¹) empfiehlt für den Zweck Saprol, welches sich noch in einer Verdünnung von 1:1000000 durch seinen leuchtgas- und naphthalinartigen Geschmack zu erkennen giebt und daher nach kürzerer oder längerer Zeit im Brunnenwasser durch den Geschmack ebenfalls nachgewiesen werden kann.

Ebenso wie die Verunreinigungen selbst sehr zahlreich sind, so gestaltet sich auch der Nachweis derselben sehr mannigfaltig und verschieden. Es ist daher kaum möglich, hierüber für jeden Fall giltige Anweisungen zu geben. Der erfahrene Sachverständige wird aber, wenn er unter Berücksichtigung aller örtlichen Verhältnisse mit Umsicht und Vorsicht zu Werke geht, schon den richtigen Weg für derartige Nachweise finden.

Es sei ferner noch hervorgehoben, dass ein Quell-, Fluss- und Brunnen- bezw. Grundwasser je nach den Niederschlägen nicht unerheblichen Schwankungen unterworfen sein kann.

Um daher ein völlig zutreffendes, richtiges Urteil über die Beschaffenheit einer Wasserversorgungs-Quelle zu erhalten, ist es notwendig, das Wasser öfters und zu verschieden en Jahreszeiten zu untersuchen.

I. Die chemische Untersuchung des Wassers.

Die chemische Untersuchung eines Wassers richtet sich in erster Linie nach der Fragestellung und der Art der Nutzungszwecke eines Wassers. Für ein Kesselspeise- und Waschwasser ist vorwiegend die Härte, der Gehalt an Kalk, Magnesia und Verdampfungsrückstand, für ein Bleich- und Färbereiwasser die Klarheit und Helligkeit, der Gehalt an Eisen und organischen Stoffen von Belang, während an ein Wasser für Brauerei-, Brennerei- und Molkereizwecke, für Zuckerfabriken etc. im allgemeinen dieselben Bedingungen gestellt werden, wie an ein Trinkwasser.

Bei letzterem pflegt man gewöhnlich nach den Vorprüfungen auf Aussehen, Geruch, Geschmack und Reaktion

1. qualitativ auf Ammoniak und salpetrige Säure zu untersuchen,

2. quantitativ zu bestimmen: Abdampfrückstand, Glühverlust, Oxydierbarkeit, Salpetersäure, Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure, Kalk und Magnesia.

Hierzu gesellt sich vielfach noch die Bestimmung des Eisens, mitunter auch von Kali und Natron, und bei besonderen Verunreinigungen die Bestimmung derjenigen Bestandteile, welche für diese massgebend sind.

Über die quantitative Bestimmung der etwa vorhandenen Schwebestoffe vergl. folgendes Kapitel: "Untersuchung von Schmutzwasser".

1. Bestimmung des Abdampfrückstandes.

Eine grössere Menge Wasser, etwa 250 ccm, wird in einer ausgeglühten und gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand im Dampftrockenschrank (also bei 95—98°) 1 Stunde lang getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Das Trocknen muss so lange fortgesetzt werden, bis 2 Wägungen übereinstimmende Resultate geben.

Die gefundene Menge, überhaupt sämtliche Bestimmungen werden auf 11 berechnet und zweckmässig in mg angegeben.

Anm. Wird beim Trocknen des Rückstandes diese Temperatur eingehalten, so bleibt sämtliches Krystallwasser der mit solchen krystallisierenden Mineralsalze im Rückstand und wird mitgewogen; wird bei höheren Temperaturen (105—110%) getrocknet, so hat man

¹⁾ Pharm, Centralblatt 1894, Bd. 35, S. 109.

einen grösseren Verlust an organischen Stoffen, welche sich schon teils mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, zu befürchten. Will man die Menge des wirklichen Trockenrückstandes annähernd wissen, so muss aus den quantitativen Einzelbestimmungen die Art und Menge der Salze (wie Calcium- oder Magnesiumsulfat) und damit die Menge des Krystallwassers berechnet werden, welche von der Menge des Abdampfrückstandes abzuziehen ist.

wassers berechnet werden, welche von der Menge des Abdampfrückstandes abzuziehen ist.

Der Abdampfrückstand sieht bei reinem Wasser hellgrau bis weiss aus, bei verunreinigtem Wasser dagegen hellbraun bis schwärzlichbraun, im allgemeinen um so dunkler, je unreiner das Wasser ist, d. h. je mehr organische Stoffe es enthält.

2. Bestimmung des Glühverlustes.

Die den Abdampfrückstand enthaltende gewogene Platinschale wird auf einem Platindreieck oder einem spiraligen Platindraht in eine grössere Platinschale gestellt, über welche man zur Rückstrahlung der Wärme in einiger Höhe ein breites Platinblech ausspannt. Durch Erhitzen der äusseren Schale bis zur mässigen Rotglut wird der Abdampfrückstand allmählich ausgeglüht. Der erste Glührückstand wird mit Ammoniumkarbonat befeuchtet und nochmals schwach geglüht. Die Differenz zwischen den Wägungen des Abdampfrückstandes und des so erhaltenen Glührückstandes bedeutet nach Abzug des Krystallwassers so ziemlich genau die Menge der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe, während der Glührückstand die Menge der wasserfreien Mineralstoffe ergiebt.

Sind Nitrate, Chlorcalcium oder Chlormagnesium vorhanden, so entstehen auch bei diesem Verfahren geringe Verluste auf Kosten der Mineralstoffe. Nitrate werden durch organische Stoffe reduziert, Chlorcalcium und Chlormagnesium setzen sich beim Eindampfen des Kohlensäure-haltigen Wassers leicht um und verlieren beim Trocknen und Glühen ihre Salzsäure. Beiden Fehlerquellen kann vorgebeugt werden, wenn man dem Wasser eine genau bestimmte Menge Natriumkarbonatlösung zusetzt und dann eindampft. Chlorcalcium und Chlormagnesium werden dadurch in Karbonate verwandelt, während die Salzsäure und bei den Nitraten die Salpetersäure an das Natrium gebunden werden.

Wenn viel organische Stoffe vorhanden sind, so tritt beim Glühen eine Schwärzung auf, die nur schwer und um so schwerer verschwindet, je grösser die Menge der organischen Stoffe ist. Ein Glühen im Sauerstoffstrom (vergl. S. 187) kann dann das Weissbrennen befördern.

3. Bestimmung der Oxydierbarkeit (der organischen Stoffe).

Die im Abdampfrückstand erhaltene und durch Glühverlust bestimmte Menge der organischen Substanz ist jedoch nicht die gesamte, im Wasser vorkommende Menge derselben, vielmehr enthält dieses meist noch flüchtige organische Stoffe. Diese, sowie weitere leicht zersetzliche organische Stoffe und oxydationsfähige Verbindungen beeinträchtigen namentlich den Geschmack und Geruch des Wassers, und es ist deshalb für die Beurteilung der Güte eines Wassers von grosser Wichtigkeit. einen Ausdruck für diese Stoffe zu gewinnen.

Zu ihrer vergleichenden Bestimmung benutzt man die Eigenschaft derselben reduzierend auf stark sauerstoffhaltige, leicht umsetzbare Salze, so namentlich auf Kaliumpermanganat zu wirken, und haben Kubel und Schulze Methoden darauf gegründet, welche immer noch die brauchbarsten für diesen Zweck geblieben sind. Kubel lässt die Kaliumpermanganatlösung in saurer, Schulze dagegen in alkalischer Lösung einwirken. Das Verfahren von Kubel ist einfacher und giebt etwakonstantere Zahlen, dagegen ist beim Schulze schen Verfahren die Mineralisierung der organischen Stoffe eine vollständigere.

¹) Bei stark kochsalzhaltigen Wässern kann die Kubel'sche Methode infolge der Chlorabscheidung leicht unrichtige, d. h. zu hohe Resultate liefern.

- a) In sauerer Lösung. Nach Kubel werden 100 ccm des zu untersuchenden Wassers, welche am besten in Messkölbchen abgemessen werden, mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) und mit 10 ccm oder so viel $^1/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung (vergl. unter Lösungen No. 22 am Schluss) versetzt, dass das Wasser auch nach dem Kochen noch stark rot gefärbt ist. Dieses wird sodann erhitzt und vom Beginn des Kochens an gerechnet noch genau 5 Minuten lang gekocht. Darauf giebt man 10 ccm bezw. eine gleiche Anzahl ccm einer $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung (vergl. unter Lösungen am Schluss No. 22) zu, lässt einige Minuten stehen, bis sich die ausgeschiedenen Flocken von Manganoxyduloxyd gelöst haben, und titriert so lange mit $^1/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung, bis eine schwache Rötung auftritt. Die Gesamtzahl der verbrauchten ccm $^1/_{100}$ Normal-Chamäleon weniger 10 ccm oder wenn 10 ccm $^1/_{100}$ Normal-Chamäleon nicht genau 10 ccm $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure entsprechen weniger der Anzahl ccm $^1/_{100}$ Normal-Chamäleon, welche 10 ccm $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure entsprechen, ist die Zahl der für 100 ccm Wasser verbrauchten ccm Chamäleonlösung.
- b) In alkalischer Lösung. Bei dem Verfahren von Schulze werden 100 ccm Wasser mit $^{1}/_{2}$ ccm Natronlauge (1 Teil reinstes Natriumhydroxyd in 2 Teilen Wasser), sodann mit 10 ccm oder so viel $^{1}/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung versetzt, dass das Wasser auch beim Kochen noch rot gefärbt ist. Das Kochen erfolgt in derselben Weise wie vorhin, aber 10 Minuten lang. Die gekochte Flüssigkeit lässt man auf 50—60 erkalten, fügt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:3) und 10 ccm bezw. eine gleiche Anzahl ccm $^{1}/_{100}$ Normal-Oxalsäure zu und titriert ebenfalls mit derselben Chamäleonlösung, bis wieder Rosafärbung eintritt.

Die Differenz aus der Gesamtzahl der cem Chamäleon weniger der Anzahl cem Chamäleon, welche 10 cem $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure entsprechen, giebt wieder die für 100 cem Wasser erforderliche Menge der $^1/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung an.

Die nach einer dieser beiden Methoden gefundene, der im Wasser vorhandenen Menge organischer Stoffe entsprechende Anzahl ccm Chamäleon-Lösung kann man auf verschiedene Weise zum Ausdruck bringen. Angenommen, es entsprechen 10 ccm Chamäleon-Lösung genau 10 ccm Oxalsäure¹) und es sind von ersterer 10 ccm durch ursprünglichen Zusatz und 5 ccm durch nachheriges Zurücktitrieren verbraucht, so erfordern die in 100 ccm Wasser vorhandenen organischen Stoffe zur Oxydation 5 ccm Chamäleon-Lösung oder 1 1:

 $0.316 \times 5.0 \times 10 = 15.8$ mg Kaliumpermanganat oder $0.08 \times 5.0 \times 10 = 4.0$, Sauerstoff,

oder wenn man mit Wood und Kubel als Norm annimmt, dass 1 Gewichtsteil Kaliumpermanganat im allgemeinen 5 Gewichtsteilen organischer Substanz entspricht, so enthält 1 l Wasser: $1,58 \times 5,0 \times 10 = 79,0$ mg organische Stoffe.

Es ist viel darüber gestritten, welche Ausdrucksweise die richtigere ist; wenn man bedenkt, dass es sich hier um relative Werte handelt, so erscheint es gleich, ob man sagt, es sind zur Oxydation der organischen Substanz so und so viel mg Chamäleon oder Sauerstoff erforderlich, oder ob man sagt, ein Liter Wasser enthält, auf diese Masseinheit zurückgeführt, so und so viel organische Stoffe oder erfordert zur Oxydatioder organischen Stoffe so und so viel 1/100 Chamäleon-Lösung. Über die wahre Natur dies

¹) Dieses trifft nur selten, höchstens für den Anfang der Bereitung der Lösur zu, da sich beide, besonders aber die von Oxalsäure schnell zersetzen. Differenzen zwi beiden Titrierfitssigkeiten von 0,1—0,2 ccm können unberücksichtig bleiben; sind die aber grösser, so muss eine Umrechnung stattfinden (vergl. Lösung No. 22 am Schlus Darstellung von Lösungen).

Stoffe erhalten wir weder durch die eine noch die andere Ausdrucksweise Aufschluss; sie soll und kann uns nur einen Anhaltspunkt dafür geben, ob ein Wasser viel oder wenig leicht oxydierbare organische Stoffe enthält und dafür ist jede Ausdrucksweise zulässig, wenn man einigermassen sichergestellt hat, wie viel ein reines gutes Wasser von obiger Chamäleon-Lösung gebraucht. Man wird aber finden, dass für ein reines Quellwasser zur Oxydation der organischen Stoffe selten über 4 ccm obiger Chamäleon-Lösung erforderlich sind; alles, was darüber ist, ist vom Bösen, wenn auch die anderen Bestandteile des Wassers sich gleichzeitig abnorm verhalten.

Wenn man die Summe der Mineralstoffe und die auf vorstehende Weise berechneten organischen Stoffe addiert und mit dem Abdampfrückstand vergleicht, so ist die Summe mitunter erheblich grösser, als der Abdampfrückstand. Das kann nicht befremden, wenn man bedenkt, dass das Wasser stets mehr oder weniger organische Stoffe enthält, welche sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen. Hiervon liefert das destillierte Wasser einen Beweis, welches fast stets eine gewisse Menge durch Chamäleon oxydierbarer Stoffe enthält.

4. Nachweis und Bestimmung des Ammoniaks.

Dasselbe wird gewöhnlich ebenfalls nur qualitativ nachgewiesen und genügt eine Schätzung nach der bei folgender Reaktion eintretenden Färbung.

Etwa 100 cem Wasser werden mit ca. 1/2 cem Natriumhydratlösung (1:2) und 1 cem Natriumkarbonatlösung (2,7:5) versetzt, der Niederschlag absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit mit Nessler'schem Reagens alkalischer Quecksilberjodidlösung — versetzt. Je nachdem eine schwach gelbe oder eine rotbraune Färbung oder gar ein rotbrauner Niederschlag entsteht, enthält das Wasser wenig oder viel Ammoniak. Über die Bereitung des Nessler'schen Reagenses verglunter Lösungen No. 25 am Schluss.

Hat sich so qualitativ Ammoniak in einem Wasser nachweisen lassen, so empfiehlt sich bei nicht zu grossen Mengen eine quantitative kolorimetrische Bestimmung desselben.

Da die jedesmalige Herstellung der Farbentöne aus Lösungen von bekannten Ammoniak-Gehalt umständlich ist, so hat Verfasser für die kolorimetrische Be-

stimmung von Ammoniak, salpetriger Säure und Eisenoxyd Kolorimeter mit fester Farbenskala herstellen lassen, indem der durch die vorgeschriebenen Reagentien in Lösungen von bekanntem Gehalt hervorgerufene Farbenton in 6 Abstufungen von einem Maler fixiert und hiernach nachgebildet worden ist.

Die Einrichtung 1) der Kolorimeter (vergl. Fig. 200) ist folgende:

Das Kolorimeter mit den 6 Farbenstreifen ist um die Achse drehbar; in den seitlich angebrachten Schirm wird der Cylinder mit der Vergleichsflüssigkeit gestellt. Als Cylinder habe ich die von Hehner gewählt, welche bei 25, 50, 75 und 100 ccm eine Marke haben und für die kolorimetrischen Bestimmungen bereits eingeführt sind. In die Cylinder giebt man stets 100 ccm des zu untersuchenden Wassers und die vorgeschriebenen Mengen Reagentien. Die Farbenstreifen haben

Fig. 200. Kolorimeter für die Bestimmung des Ammoniaks.

dann mit dem Durchmesser und der Flüssigkeitssäule des Cylinders bis 100 ccm gleiche Breite und Höhe, wodurch die Vergleichung erleichtert wird. Wenn der Cylinder mit der Flüssigkeit in den Seitenschirm gesetzt ist, stellt man durch Drehen des Kolorimeter-

¹⁾ Chem. Zeitung 1897, No. 60.

den Farbenton der Flüssigkeit auf den am besten stimmenden Farbenstreisen ein, indem man den Apparat in annähernd gleicher Höhe mit dem Auge aufstellt, seitwärts¹) vor dasselbe tritt und die Farbentöne bei auffallendem, zerstreutem Lichte vergleicht, und zwar so, dass im Cylinder keine oder thunlichst wenig Spiegelung auftritt. Der jedem Farbenstreisen entsprechende Gehalt für 100 ccm Flüssigkeit ist über dem Farbenstreisen auf der Oberstäche des Kolorimeters augegeben; durch Multiplikation der angegebenen Zahlen mit 10 erhält man den Gehalt für 1 l. Liegt der Farbenton der Flüssigkeit zwischen zwei Farbenstreisen des Kolorimeters, so nimmt man den zwischenliegenden mittleren Wert oder stellt durch Verdünnen mit¹/4 oder ¹/2 etc. reinem destillierten Wasser genauer auf einen Farbenstreisen ein, indem man den Grad der Verdünnung bei der Berechnung auf 1 l berücksichtigt. Die Verdünnung um die Hälfte muss auch erfolgen, wenn der in der Flüssigkeit hervorgerusene Farbenton stärker ist und höher liegt, als die Farbentöne auf dem Kolorimeter reichen. ²)

Die 6 Farbentöne auf dem Streifen des Kolorimeters für die Bestimmung des Ammoniaks bedeuten folgenden Gehalt und sind in folgender Weise gewonnen:

Farbenton Salmiaklösung 2) auf je 100 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt		Gehalt an NH _a in 100 ccm	Zusatz von 1 ccm Natronlauge (1:2) und Nesslers Reagens	
1	1 cem	0.05 mg)		
2	2 ,	0,10	1,0 ccm	
3	5 ,	0,25 , J		
4	10	0,50 ,,	1,5 ,	
5	15 ,	0,75 ",)	2.0 _	
6	20 "	1,00 ,	2,0 ,	

Bei den höheren Farbentönen empfiehlt es sich, mehr als 1 ccm Nesslers Reagens zuzusetzen, weil hierdurch die Intensität der Farben etwas erhöht wird.

Zur Ausführung der Bestimmung in einem Wasser werden zunächst 300 ccm Wasser, wenn sich in demselben qualitativ mit Nesslers Reagens Ammoniak nachweisen liess, in einem verschliessbaren Cylinder mit 2 ccm Natriumkarbonatlösung (2,7 reiner krystallisierter ammoniakfreier Soda in 5 Teilen Wasser) und 1 ccm Natronlauge (1 Teil reinstes Natriumhydrat in 2 Teilen Wasser) wie oben versetzt, nach Verschliessen des Cylinders durchgeschüttelt und so lange beiseite gestellt, bis sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat. Die überstehende Flüssigkeit lässt sich dann durchweg klar in den Hehner'schen Cylinder umgiessen; wird dieselbe jedoch nicht genügend klar, sondern muss sie filtriert werden, so ist das Filtrierpapier vorher in einem ammoniakfreien Raume durch Auswaschen von Ammoniak zu befreien und dann erst zur Filtration in den Hehner'schen Cylinder zu verwenden. Man füllt letzteren bis zur Marke 100 an und setzt 1 ccm Nesslers Reagens zu;

¹⁾ Das heisst, man stellt sich so auf, dass der Glanz der Farbenstreifen hervortritt und dem der Flüssigkeit im Cylinder ähnlich ist.

²) Da die Augen der einzelnen Beobachter für die Unterscheidung einzelner Farben und Farbentöne sich verschieden verhalten, ausserdem der in dem Cylinder im Wasser hervorgerufene Farbenton in gewissem Grade von der Art und Stärke der Beleuchtung in den Laboratoriumsräumen abhängt, so empfiehlt es sich, dass jeder Beobachter durch einmalige Herstellung der Titerflüssigkeit und durch einmalige Hervorrufung der Farbentöne in derselben für die oben angegebenen Mengen die Skala für sein Auge und die räumlichen Verhältnisse nachprüft und die Gehaltszahlen nötigenfalls verbessert, um so eine feste, bleibende Skala zu erhalten.

³⁾ Nach dem Vorschlage von Frankland und Armstrong (Walter-Gärtner, Untersuchung und Beurteilung der Wässer 1895, 4. Aufl., S. 116) werden 3,147 g reines, fein gepulvertes und bei 100° getrocknetes Ammoniumehlorid in 1 l Wasser gelöst und von der durchgemischten Lösung, wovon 1 ccm = 1 mg Ammoniak (NH₃) enthält, 50 ccm zu 1 l verdünnt. Von dieser Lösung entspricht 1 ccm = 0,05 mg Ammoniak (NH₃).

tritt gleich eine starke, ins rötliche gehende Färbung ein, so nimmt man 2 ccm desselben, setzt den Cylinder nach Durchmischen der Flüssigkeit in den Schirm und vergleicht die Färbung mit denen des Kolorimeters. Würde die Färbung gleich mit dem höchsten Farbenton No. 6 (= 1,0 mg NH, in 100 ccm oder 10,0 mg in 1 l) übereinstimmen, so giesst man 50 ccm aus, ersetzt dieselben durch destilliertes Wasser, mischt und vergleicht abermals. Stimmt jetzt der Farbenton auf No. 4, so war die erstere Schätzung richtig; man nimmt dann noch 50 ccm des ursprünglichen geklärten oder filtrierten Wassers, setzt 50 ccm destilliertes Wasser und 1 bezw. 1,5 ccm Nesslers Reagens zu und beobachtet nochmals. Auch kann man noch 25 ccm des Wassers nehmen, mit 75 ccm destilliertem Wasser verdünnen und den durch den Farbenstreifen angezeigten Gehalt zur Berechnung auf 1 1 mit 40 multiplizieren. Eine noch stärkere Verdünnung anzuwenden, empfiehlt sich nicht, weil sich die Beobachtungsfehler zu sehr vergrössern. Wenn aber ein Wasser so viel Ammoniak enthält, dass man mehr als um das 4 fache verdünnen muss, damit der Farbenton innerhalb der Skala des Kolorimeters liegt, dann kann das Ammoniak auch, wie schon oben gesagt, durch Destillation von 1/2 oder 1 l Wasser mit gebrannter Magnesia titrimetrisch bestimmt und die kolorimetrische Bestimmung wenigstens kontrolliert werden (vergl. unter Schmutzwasser S. 654).

5. Nachweis und Bestimmung der salpetrigen Säure.

- a) Qualitativer Nachweis. Ein farbloses, klares Wasser kann man direkt für den Nachweis verwenden; ein gefärbtes oder unklares Wasser sucht man durch Hinzufügen von 3 ccm Sodalösung (1:3), 0,5 ccm Natronlauge (1:2) und mit einigen Tropfen von Alaunlösung (1:10) zu klären und verwendet das filtrierte Wasser.
- α) Etwa 50 ccm Wasser werden mit etwa ½ ccm Zinkjodidstärke-Lösung (vergl. unter Lösungen No. 24 am Schluss), darauf nach dem Mischen mit 5—6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und wieder gemischt.

Oder man löst in 50—100 ccm Wasser einige kleine Körnchen Jodkalium, fügt etwa 1 ccm frisch bereiteter Stärkelösung und dann 1—2 ccm verdünnter Schwefelsäure hinzu. Entsteht sogleich eine stark blaue Färbung von Jodstärke, so ist sehr viel, tritt die Färbung erst nach einigen Minuten und schwach auf, so ist sehr wenig salpetrige Säure im Wasser. Zwischenstufungen der Färbung lassen das Mehr oder Weniger von salpetriger Säure im Wasser leicht erkennen.

Da diese Reaktion durch organische Substanz und Ferrisalze beeinflusst, ferner eine später (nach etwa 5 Minuten und mehr) eintretende Reaktion auch durch Bakterien hervorgerufen werden kann — der Einwurf Kämmerers, dass anstatt Schwefelsäure Essigsäure zur Ansäuerung angewandt werden müsste, hat sich nach Versuchen von mehreren Seiten als nicht zutreffend erwiesen —, so wird für den qualitativen Nachweis der salpetrigen Säure die vorstehende Prüfung zweckmässig durch die folgende kontrolliert, welche weder von organischen Stoffen noch von Ferrisalzen beeinflusst wird.

β) Etwa 100 ccm Wasser werden in einem hohen Glascylinder mit 1—2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) und dann mit 1 ccm einer farblosen Lösung von schwefelsaurem Metaphenylendiamin (5 g Metaphenylendiamin mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und auf 1 l gefüllt) versetzt; je nachdem wenig oder viel salpetrige Säure vorhanden, entsteht eine braune bis gelbbraune. selbst rötliche Färbung. eines Azofarbstoffes (Triamidoazobenzol, Bismarckbraun).

 γ) E. Ricgler¹) weist die salpetrige Säure durch Natr β -Naphtol nach. 2 g chemisch reines Natriumnaphtionat und werden in 200 ccm Wasser gebracht, mit diesem kräftig dur Mischung filtriert. Die Lösung ist farblos und soll sich in änderung aufbewahren lassen.

Behufs Prüfung eines Wassers giebt man etwa 10 ccm röhrchen, fügt 10 Tropfen von dem Naphtolreagens zu, ferne trierte Salzsäure und schüttelt die Mischung einigemale gut edann in das schief gehaltene Proberöhrchen etwa 20 Tropfen. so tritt bei Gegenwart von salpetriger Säure an der Berühl oder weniger rot gefärbter Ring auf; schüttelt man dann gu ganze Flüssigkeit je nach der Menge der vorhandenen salpetri weniger rot oder rosa gefärbt erscheinen.

Da verdünnte Lösungen des Reagens veilchenblau fluore Farbenerscheinung im durchfallenden Licht betrachtet werden

Die Reaktion beruht darauf, dass die Naphtionsäure durch α Diazonaphtalinsulfosäure verwandelt wird, welche mit β -Naphtol roten Azofarbstoff bildet.

Die salpetrige Säure soll sich noch in einer Verdünnung von nachweisen lassen.

Ist auf diese Weise salpetrige Säure in einem Wasser quaso empfiehlt sich:

- b) Die quantitative Bestimmung derselben. I fachsten
- α) auf kolorimetrischem Wege erfolgen und habe ich falls ein Kolorimeter hergestellt, welches in derselben Weise warmetrische Bestimmung für Ammoniak (S. 608) eingerichtet ist.

Zur Feststellung der Farbentöne ist Zinkjodidstärkelt der Vorschrift No. 24 unter Darstellung der Lösungen am S von verdünnter Schwefelsäure (1:3) verwendet.

Die Farbentöne auf dem Kolorimeter sind in folgender 'geben folgenden Gehalt an:

(Siehe Tabelle Seite 612.)

Die Stärke des Farbentones hängt ganz von bachtung ab; bei den Farbentönen 2-6 wird der blauer und dunkler, je länger man stehen lässt. Es ei dass jeder Beobachter durch einen einmaligen Kontrollvers

¹) Zeitschr. f. anal. Chemie 1896, Bd. 35, S. 677, und 1897, I hat Riegler die Naphtionsäure allein angewendet; weil diese aber zugsquellen sich verschieden verhalten hat, so hat er die obigen R:

²⁾ Die kolorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure kan fahren von Preusse und Tiemann mit Metaphenylendiamin au dieses Verfahren hat den Vorzug, dass die organischen Stoffe hierzeinwirken. Die durch dieses Reagens bewirkten gelben Farbentöne nicht so unterschiedlich, wie die durch Zinkjodidstärkelösung bewirtine. Aus dem Grunde habe ich einstweilen davon Abstand genomm nachbilden zu lassen.

Das von E. Riegler vorstehend empfohlene Naphtol-Reagen vielleicht zu empfindlich.

Weise feststellt, wie viel Zeit der Beobachtung in Minuten notwendig ist, damit sich der Farbenton der Normalnitritlösungen mit den Tönen der Farbenskala für sein Auge deckt. Diese Zeit muss dann auch der Beobachter bei der Prüfung eines zu untersuchenden Wassers einhalten.

Farben- ton	Nitritlösung 1) auf je 100 ccm	100 ccm salpetriger Wasser Säure	Zusatz von		D	
	destill. Wasser verdünnt.		Zinkjodidstärke- lösung	Schwefel- säure 1:3	Dauer der Beobachtung	
1	1,5 ccm	0,015	2 ccm	3 ccm	bis zu 5-6 Min.	
2	2,5 "	0,025	2 "	3 ,	, , 2—3 .	
3	5,0 .	0,050	3 ,	2 ,	, , 2 .	
4	10,0 "	0,100	3 "	1 ,	2 .	
5	15,0	0,150	3 "	1 ,	, , 1 ,	
6	20,0	0,200	3 ,	1 ,	unter 1 -	

Bei der Bestimmung der salpetrigen Säure im Wasser bringt man 100 ccm desselben in den Cylinder, setzt 3 ccm der Zinkjodidstärkelösung, sowie 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) zu und beobachtet die Färbung in der angegebenen Weise. Tritt sofort starke Blaufärbung ein, die einem der höchsten Farbentone oder mehr entspricht, so giesst man 50 ccm aus, verdünnt mit destilliertem Wasser auf 100 ccm und beobachtet abermals. Die Bestimmung wird dann wiederholt, indem man 50 ccm des Wassers gleich mit 50 ccm destilliertem Wasser, oder 25 ccm desselben mit 75 ccm destilliertem Wasser verdünnt, die Reagentien zusetzt und wieder vergleicht. Wenn die Reaktion nach 5-6 Minuten langem Stehen ausbleibt, so erhöht man den Zusatz der Schwefelsäure (1:3) um 2 ccm und beobachtet wieder während einiger Minuten. Die Prüfung muss bei Abschluss des direkten Sonnenlichtes vorgenommen werden. Organische Stoffe wirken nur dann nachteilig auf die Reaktion, wenn sie in sehr grosser Menge vorhanden sind, oder wenn das Wasser (2-4fach) verdünnt werden muss. Trübe aussehende oder gefärbte Wässer klärt man in derselben Weise, wie vorstehend unter a. a angegeben ist, und verwendet die filtrierte Flüssigkeit.

Bei einem sehr hohen Gehalte eines Wassers an salpetriger Säure, der eine zu starke Verdünnung notwendig machen würde, bestimmt man die salpetrige Säure quantitativ am besten:

3) Nach der Methode von Feldhaus-Kubel:

¹⁾ Als Lösung für salpetrige Säure wird Silbernitrit angewendet, welches in der Weise (vergl. Walter-Gärtner l. c., S. 401) hergestellt wird, dass man eine konzentrierte Lösung von Kaliumnitrit mit Silberlösung versetzt, das ausgefällte Silbernitrit abfiltriert und auf dem Filter mit wenig kaltem, destilliertem Wasser nachwäscht, das Silbernitrit dann durch möglichst wenig kochendes Wasser löst und auskrystallisieren lässt. Die Mutterlauge wird abgegossen, die Krystalle von Silbernitrit zwischen Fliesspapier ausgepresst und getrocknet. Das Silbernitrit krystallisiert sehr leicht, hat eine bestimmte Zusammensetzung, die beständig ist, und verdient deshalb vor dem käuflichen Kaliumnitrit den Vorzug, weil letzteres von sehr schwankender Zusammensetzung ist und dessen Lösung stets durch Titration mit Chamäleonlösung festgestellt werden muss.

^{0,406} g des so dargestellten, reinen, trocknen Silbernitrits werden in einem Liter-Kolben mit heissem Wasser gelöst, durch eine reine Kalium- oder Natriumchloridlösung zersetzt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten, ohne zu filtrieren, mit destilliertem Wasser zu 1 l aufgefüllt und nach dem Durchmischen beiseite gestellt, bis sich der Niederschlag von Chlorsilber abgesetzt hat. Von der klar überstehenden Flüssigkeit werden 100 ccm abpipettiert, zu 1 l verdünnt und diese Lösung nach dem Durchmischen zu den Versuchen verwendet. 1 ccm derselben enthält 0,01 mg salpetrige Säure (N₂O₈).

dem Zweck $^{1}/_{100}$ Chamäleon-Lösung (0,315 g Kaliumperner $^{1}/_{50}$ Normal-Eisenammonsulfat-Lösung (3,9208 g in 1 l enauer Einstellung 10 ccm = 10 ccm $^{1}/_{100}$ Chamäleon-Lösung etzteren entspricht 0,19 mg salpetriger Säure.

rüfenden nitrithaltigen Wassers werden mit einem Übern-Lösung (5, 10 ccm etc.) versetzt und mit 5 ccm ver3) angesäuert. Darauf setzt man ebensoviel oder die
etzten Chamäleon-Lösung entsprechende Anzahl Eisentitriert mit Chamäleon zurück bis zu eben eintretender

esamtmenge der verbrauchten ccm Chamäleon-Lösung resetzten Eisenammonsulfat-Lösung erforderlichen ccm liziert die Differenz in ccm mit 0,19, so erhält man tenen Milligramm salpetriger Säure.

Lösung z. B. im Ganzen verbraucht 10 + 2,4 ccm enammonsulfat-Lösung = 9,9 ccm Chamäleon-Lösung,

5 ccm $^{1}/_{100}$ Chamäleon-Lösung zur Oxydation der in 100 ccm Wasser $2.5 \times 0.19 = 0.475$ mg, oder mg $N_{2}O_{3}$ vorhanden.

Kälte bei 150 vorgenommen wird, so wirken die hädlich.

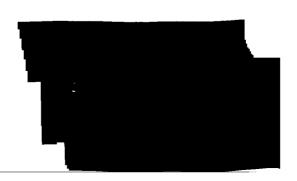
ang der Salpetersäure.

Der qualitative Nachweis geschieht am t sich eine Lösung von Diphenylamin dadurch 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) löst rierter Schwefelsäure auf 100 ccm auffüllt. ür den Gebrauch fertig. Etwa 2 ccm derälchen gegeben und in dasselbe etwa ½ ccm zufliessen gelassen, ohne umzurühren. Ist bilden sich sofort oder nach kurzer Zeit solche nach 2—3 Minuten nicht, so rührerbung, die nur schwach sein wird, zeigt dieselbe Reaktion mit salpetersäurefreiem, n, das man sich herstellt, indem man alilauge destilliert.

ie quantitative Bestimmung der Salpeter-

1 l des zu untersuchenden Wassers ne bis auf etwa 30 ccm eingedampft. 600 ccm Inhalt gegeben, die Schale Menge des Wassers etwa 60—80 ccm it einer Salpeterlösung nach S. 141

Nach Schulze-Tiemann bestimmt eselbe unter Einwirkung von Salzund das Volumen desselben misst.



Zur Ausführung kann der Wagner'sche Apparat S. 138 dienen. Tiemann¹) hat zu dieser Bestimmung genannten Apparat insofern abgeändert, als er anstatt der Trichterröhre eine gebogene Glasröhre anwendet, welche durch Kautschukschlauch mit einer zweiten geraden, in ein Becherglas mit Salzsäure tauchenden Glasröhre verbunden ist.

100 bis 300 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale vorsichtig bis zu etwa 50 ccm eingedampft und diese zusammen mit den etwa durch Kochen abgeschiedenen Erdalkalimetallkarbonaten in das Kölbchen a (Fig. 19a. S. 138) gespült.

Nitrate gehen in den beim Kochen sich bildenden Niederschlag nicht über. es genügt also, wenn man die Schale einige Male mit wenig heissem destilliertem Wasser auswäscht.

Man verschliesst das Kölbchen mit dem doppelt durchbohrten, mit Trichterund Gasableitungsröhre versehenen Stöpsel, lässt durch die Trichterröhre etwadestilliertes Wasser laufen und schliesst den Hahn der Trichterröhre in der Weise. dass der untere Teil der letzteren bis zum Hahn vollständig mit Wasser gefüllt ist. Alsdann kocht man bei offener Gasleitungsröhre das zu prüfende Wasser in dem Kochkölbchen noch weiter ein und bringt in die Glaswanne d verdünnte Natronlauge, so dass die aus dem Rohre entweichenden Wasserdämpfe durch die alkalische Flüssigkeit streichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei c mit den Fingern zusammen. Sobald durch Kochen die Luft vollständig entfernt worden ist, steigt die Natronlauge schnell wie in ein Vakuum zurück und man fühlt einen gelinden Schlag am Finger. Man kocht noch weiter das Wasser bis auf etwa 10 ccm ein, bringt sodann eine der Messröhren über das Ende des Entwickelungsrohres und lässt nun durch den Scheidetrichter etwa 20 ccm einer nahezu gesättigten Eisenchlorürlösung, sodann zweimal etwas Salzsäure einfliessen, jedoch stets mit der Vorsicht, dass das Trichterrohr nicht vollständig leer läuft. Man kocht so lange weiter, bis sich das Gasvolumen in der Messröhre nicht mehr vermehrt.

Es kommt zuweilen vor, dass im Verlauf des Versuches die Entwickelung von Stickoxyd nachlässt, obschon die Farbe der Eisenchlorürlösung auf die Anwesenheit noch erheblicher Mengen dieses Gases in dem Zersetzungskolben hindeutet. Durch einen kleinen Kunstgriff ist die vollständige Austreibung des Stickoxyds unter allen Umständen ohne Schwierigkeit zu erreichen. Der Kunstgriff besteht darin, dass man die Operation unterbricht, wenn noch spärlich Gas entwickelt wird, indem man bei c einen Quetschhahn anlegt, die Flamme beseitigt und den Kolben erkalten lässt. Durch Verringerung des Druckes im Innern des Kolbens wird das in der Flüssigkeit noch gelöste Stickoxydgas frei und lässt sich dann durch erneutes Kochen leicht in die Messröhre überführen.

Nach dem vollständigen Übertreiben des Stickoxyds wird die Messröhre in den hohen Glascylinder Fig. 19b, S. 138 gebracht, welcher so weit mit kaltem Wasser, am besten von 15—18° gefüllt ist, dass sie darin vollständig untergetaucht werden kann.

Nach 15—20 Minuten prüft man die Temperatur des in dem Cylinder befindlichen Wassers mittelst eines empfindlichen Thermometers und notiert den Barometerstand. Darauf ergreift man die graduierte Röhre am oberen Ende mit einem Papier- oder Zeugstreifen, um jede Erwärmung derselben durch direkte

¹⁾ Walter-Gärtner, Untersuchung und Beurteilung des Wassers, 1895, 4. Auflage. S. 154.

Berührung mit der Hand zu vermeiden, zieht sie senkrecht so weit aus dem Wasser, dass die Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Röhre genau dasselbe Niveau hat und liest das Volumen des Gases ab. Dasselbe wird nach folgender Formel auf 0° und 760 mm Barometerstand reduziert.

$$V_1 = \frac{V \cdot (B - f) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)},$$

wobei V_1 das Volum bei 0° und 760 mm Barometerstand, V das abgelesene Volum, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers in Graden der Centesimalskala und f die von der letzteren abhängige Tension des Wasserdampfes in Millimetern bezeichnet.

. Die folgende Tabelle giebt die Tensionen des Wasserdampfes an, welche den in Frage kommenden Temperaturen entsprechen:

Temperatur — t	Tension = f	Temperatur == t	Tension = f	
10°	9,2 mm	170	14,4 mm	
110	9,8 ,	180	15,3 ,	
120	10,5 ",	190	16,3	
130	11,2 ",	200	17,4 "	
140	11,9 "	210	18,5 "	
150	12,7 ",	220	19,7 ,	
16°	13,5	230	20,9 "	

Multipliziert man die durch V_1 ausgedrückten Kubikcentimeter Stickoxyd mit 2,413, so erhält man die denselben entsprechenden Milligramme Salpetersäure $(N_2\ O_5)$ für die angewendete Menge Wasser.

Bei dieser Methode ist es für das Gelingen des Versuches durchaus notwendig, dass jede Spur von Luft durch Kochen der Flüssigkeit aus dem Apparat verdrängt ist; auch darf die zur Zersetzung angewendete Flüssigkeitsmenge keine zu grosse sein, da wenig Stickoxyd sonst nur schwer vollständig auszutreiben ist.

Um die Salzsäure luftfrei zu machen, erhitzt man dieselbe vor dem Versuch einige Zeit zum Sieden.

7. Bestimmung des Chlors.

100 ccm Wasser werden mit etwa 1 ccm einer Lösung von neutralem Kalium-chromat versetzt und mit $^{1}/_{10}$ Normalsilberlösung (salpetersaurem Silber) so lange titriert, bis der anfangs weisse Niederschlag rötlich wird (durch Ausscheidung von chromsaurem Silber).

 $1~{\rm ccm~der}^{-1}/_{10}$ Normalsilberlösung entspricht dann 0,00354 g Chlor
 oder 0,00584 g Chlornatrium.

Es ist nicht immer zutreffend, die Menge des gefundenen Chlors auf Chlornatrium zu berechnen, da dasselbe nicht selten auch als Chlormagnesium und Chlorcalcium im Wasser enthalten sein kann.

8. Bestimmung der Schwefelsäure.

 $200~\rm ccm$ Wasser werden mit etwas Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt und dazu etwa $10-20~\rm ccm$ ebenfalls zum Kochen erhitzte Chlorbaryumlösung gefügt.

Nachdem das Kochen noch einige Minuten fortgesetzt wurde, lässt man den Niederschlag an einem warmen Orte, etwa auf dem Wasserbade, absetzen und filtriert durch ein aschefreies Filter. Der mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, in einem gewogenen Platintiegel verascht, geglüht und gewogen. Aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryums wird durch Multiplikation mit 0,343 die Menge der Schwefelsäure gefunden.

9. Bestimmung der Kohlensäure.

a) Nachweis und Bestimmung von freier Kohlensäure.

Zur qualitativen Prüfung auf freie Kohlensäure löst man 1 Teil Rosolsäure in 500 Teilen 80% igen Weingeistes, versetzt mit etwas Ätzbaryt oder Natronlauge bis zur beginnenden rötlichen Färbung und verwendet von dieser Lösung etwa 1/2 ccm auf 50 ccm des zu prüfenden Wassers. Bei Gegenwart von freier Kohlensäure wird die Flüssigkeit farblos oder gelblich, bei Gegenwart von nur doppeltkohlensauren Salzen bleibt sie rot.

Auch kann man zur Kontrole durch Alkali eben rotgefärbte Phenolphtaleinlösung verwenden, welche durch Wasser mit dem geringsten Gehalt an freier Kohlensäure entfärbt wird.

Es empfiehlt sich unter allen Umständen, Wasser, welches keine freie Kohlensäure enthält, zum Vergleich in derselben Weise zu behandeln

Zur quantitativen Bestimmung der freien Kohlensäure pipettiert H. Trillich 1) 100 ccm Wasser in ein Erlenmeyerkölbehen, setzt 10 Tropfen Phenolphtaleinlösung zu und titriert nun über weissem Papier mit 1/10 Normal-Natronlauge. bis die Flüssigkeit deutlich rot bleibt. Der Versuch ist zu wiederholen, indem man die erst ermittelte Laugemenge nahezu auf einmal zusetzt und dann unter Umschütteln fertig titriert.

1 ccm $^{1}/_{10}$ Normal-Natronlauge = 4,4 mg Kohlensäure Na HO + CO₂ = Na HCO₃.

b) Bestimmung der halbgebundenen und freien Kohlensäure.

Man verfährt nach der v. Pettenkofer'schen Methode in der von Trillich1) angegebenen Abänderung, indem man die freie + halbgebundene Kohlensäure mit Barythydrat ausfällt, worauf man den Überschuss an Barythydrat znrücktitriert.

Man benötigt:

- 1. Barytwasser von der Zusammensetzung desjenigen zur Kohlensäurebestimmung in der Luft,
- 2. Baryumchloridlösung 1:10 ganz neutral,
- 3. Salzsäure, wovon 1 ccm = 1 mg Kohlensäure entspricht. Man verdünnt 7 ccm Salzsäure von 1,124 specifischem Gewichts auf 11 Wasser so, dass 22 ccm der Säure 10 ccm ¹/₁₀ Normal-Natronlauge neutralisieren; 4. die Indikatorlösungen von Phenolphtalein und Cochenille.

Man bringt in ein Absetzglas von 200 ccm Inhalt, das mit Kautschukstopfen verschliessbar ist, mittelst Pipetten:

100 ccm Wasser,

45 ccm Barytwasser,

5 ccm Baryumchloridlösung,

im ganzen also 150 ccm, schüttelt gut durch und lässt 12 Stunden ruhig stehen. Durch den Zusatz des Barytwassers wird

¹⁾ H. Trillich, Die Münchener Hochquellenleitung aus dem Mangfallthale, München, M. Rieger'sche Univ.-Buchhandlung, 1890, II. Teil, S. 63 u. f., und Emmerich und Trillich, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen. München 1892, S. 116.

- a) die im Wasser enthaltene freie und halbgebundene Kohlensäure zu unlöslichem Baryumkarbonat gebunden;
- b) das im Wasser mittelst halbgebundener Kohlensäure gelöste Calciumkarbonat seines Lösungsmittels durch den Vorgang a beraubt und wird daher ebenfalls unlöslich;
- c) im Wasser enhaltenes Alkalikarbonat mit dem Baryumchlorid in Alkalichlorid und unlösliches Baryumkarbonat umgesetzt;
- d) alle im Wasser enthaltene Magnesia als Magnesiumhydroxyd gefällt, einschliesslich des Magnesiumkarbonates, das sich mit dem Baryumchlorid umsetzt in unlösliches Baryumkarbonat und lösliches Magnesiumchlorid, das sofort wieder als Magnesiumhydroxyd gefällt wird;
- e) alle Schwefelsäure an Baryt gebunden und an Stelle desselben die äquivalente Menge der mit Schwefelsäure verbundenen Basen treten.

Während des Absetzens stellt man den Titer des Barytwassers fest, indem man 100 ccm destilliertes kohlensäurefreies (ausgekochtes) Wasser,

45 ccm Barytwasser,

5 ccm Baryumchloridlösung

gut mischt, hiervon mit einer Pipette $50 \text{ ccm} = \frac{1}{3}$ der Gesamtflüssigkeit entnimmt, in einem Kölbchen mit einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung versetzt und aus einer Bürette so lange Salzsäure, wovon 1 ccm = 1 mg Kohlensäure entspricht, zufliessen lässt, bis die rote Flüssigkeit eben farblos ist.

Nach 12 Stunden ist der Niederschlag im Glase ganz krystallinisch geworden, man entnimmt nun mittelst einer Pipette 50 ccm, ohne den Niederschlag aufzurütteln und titriert in gleicher, oben beschriebener Weise mit Salzsäure. Die Differenz im Salzsäureverbrauch drückt diejenige Menge Baryt aus, welche

- a) zur Fällung der freien und halbgebundenen Kohlensäure,
- b) zur Fällung der Magnesia

verbraucht wurde. Man hat daher die Magnesia im Wasser gewichtsanalytisch zu bestimmen und durch Multiplikation mit $^{44}/_{40}$ – 1,1 auf Kohlensäure umzurechnen.

Wurden z. B. für 50 ccm der gemischten Lösung bei der

Titerstellung. . . . a ccm Salzsäure, bei der

Titration des Wassers b ccm Salzsäure verbraucht

und ist der Magnesiagehalt des Wassers m mg in 100 ccm, so enthält 1 l Wasser $(3 \times [a - b] - 1, 1 \times m) \times 10$ mg freie und halbgebundene Kohlensäure.

Beispiel: Enthält ein Wasser in 100 ccm 3.3 mg Magnesia (MgO) = m. 50 ccm der gemischten Lösung brauchten

zur Titerstellung a 12,7 ccm Salzsäure a 1 mg Kohlensäure,

" Titration b 7,0 ccm Salzsäure.

Dann enthält 1 l Wasser

- $(3 \times [12,7-7,0]-1,1 \times 3,3) \times 10$ mg freie + halbgebundene Kohlensäure = $(3 \times 5,7-3,63) \times 10 = 134,7$ mg freie + halbgebundene Kohlensäure.
 - c) Bestimmung der Gesamtkohlensäure.

Nach Entnahme von 50 ccm sind im Absetzglas noch 100 ccm und der Niederschlag enthalten. Man titriert nun den gesamten Rest mit Salzsäure, zieht von dem Gesamtsäureverbrauch den für die 100 ccm Flüssigkeit ab, der aus der Bestimmung der freien + halbgebundenen Kohlensäure bekannt ist und erfährt so den Säureverbrauch für den gesamten Niederschlag, der alle Kohlensäure und alle Magnesia enthält.

Man übersättigt stark mit der titrierten Salzsäure, z. B. 100 ccm, stellt die Flasche in warmes Wasser, dann in heisses, damit alle Kohlensäure entweicht,

setzt Cochenilletinktur zu und titriert mit $^{1}/_{10}$ Normal-Natronlauge die saure, gelbe Flüssigkeit, bis sie eben alkalisch, d. h. rot wird.

Würden zur Neutralisation von 100 ccm Lösung + Niederschlag d ccm Salzsäure gebraucht, so braucht man für den Niederschlag allein d — 2 b ccm Salzsäure und 1 l Wasser enthält dann ($[d-2b]-1,1\times m$) × 10 mg Gesamtkohlensäure. z. B. 100 ccm Flüssigkeit + Niederschlag erforderten 43,3 ccm Salzsäure (d). 1 l Wasser enthält dann ($[43,3-2\times7,0]-1,1\times3,3$) × 10 mg Gesamtkohlensäure = $(29,3-3,63)\times10=256,7$ mg Gesamtkohlensäure.

Man kann die Gesamt-Kohlensäure, also die freie, halbgebundene und an Basen gebundene Kohlensäure auch in der Weise bestimmen, dass man dem zu untersuchenden Wasser filtriertes Kalkwasser zusetzt, nach mindestens 24 stündigem Absetzen die entstehenden Niederschläge sammelt und aus ihnen mittelst Salzsäure die Kohlensäure wieder frei macht, um sie in einem Liebig'schen oder Geissler'schen Kaliapparat (über Anordnung des Apparates siehe unten) aufzufangen und zu wägen. Enthält ein Wasser Alkalikarbonate, so setzt man zweckmässig etwas Calciumchlorid hinzu. Bei reinen Wässern kann man den Niederschlag von Calciumkarbonat abfiltrieren, schnell mit kochendem Wasser auswaschen, in Essigsäure lösen, die essigsaure Lösung mit oxalsaurem Ammon fällen und aus der gewogenen Menge von Kalk (CaO) durch Multiplikation mit 0,785 die Kohlensäure berechnen.

Am besten verfährt man jedoch in folgender Weise: 250 ccm des zu untersuchenden und in einen ½ 1-Kochkolben gebrachten Wassers werden mit 250 ccm gesättigtem und filtriertem Kalkwasser, dem man etwas Calciumchlorid zugesetzt hat, versetzt. Das gesättigte Kalkwasser stellt man so her, dass man reinen gebrannten Kalk auf dem Wasserbade löscht und die Kalkmilch mit kaltem Wasser verdünnt. so dass noch ungelöstes Calciumhydroxyd zurückbleibt. Dieses Kalkwasser filtriert man durch ein Faltenfilter direkt in den 500 ccm-Kolben bis zur Marke. Nach öfterem Umschütteln lässt man stehen, bis der Niederschlag sich körnig abgschieden hat, filtriert dann rasch durch ein Faltenfilter, giebt dieses, ohne auszuwaschen, in den Kolben zurück und schaltet letzteren in den vorher, bis auf den Kolben zusammengestellten Kohlensäurebestimmungsapparat ein. Durch Zugabe von Salzsäure wird die Kohlensäure frei gemacht, in einem Liebig'schen Kalizapparat aufgefangen und gewogen.

Anm. Den Apparat zur Kohlensäurebestimmung stellt man sich in derselben Weise wie bei einer Elementaranalyse zusammen. Der Kolben, in welchem die Zersetzung der Calciumkarbonats stattfindet, trägt doppelt durchbohrten Kautschukstopfen. In der einen Bohrung steckt ein kugelförmiges Trichterrohr für die Salzsäure. Letzteres ist wieder mit einem rechtwinklig gebogenen Glasröhrchen verschlossen und dieses mittelst Gummischlauch mit einem Kaliapparat in Verbindung gesetzt, um beim Durchleiten von Luft die Kohlensäure der letzteren zu absorbieren. In der zweiten Bohrung steckt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, an welches sich U-Röhren: 1. mit wenig Chlorcalcium, bloss im Bug, 2. ganz mit Chlorcalcium gefüllt, 3. mit Kupfervitriolbimstein, 4. wieder mit Chlorcalcium gefüllt, anschliessen. 1 hält die sich beim Versuch entwickelnden und sich wieder verdichtenden Wasserdämpfe zurück, 2 und 4 absorbieren noch die letzten Reste Wasser, 3 hält etwa entbundenes Salzsäuregas zurück. Das wasserfreie Calciumchlorid erhält man beim Glühen am leichtesten neutral, wenn man der einzudampfenden Chlorcalciumlösung etwas Salmiak hinzufügt. Kupfervitriolbimstein bereitet man, indem man Bimsteinstückchen in einer konzentrierten Kupfersulfatlösung bis zum völligen Austreiben der Luft kocht, dann trocknet und schliesslich bis zur Entwässerung des aufgesogenen Kupfervitriols erhitzt.

An U-Röhre 4 schliesst sich der zum Auffangen der zu bestimmenden Kohlensäure dienende Kaliapparat, an diesen eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, welche mit einem Aspirator in Verbindung steht.

10. Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff kommt in einem Brunnenwasser nur sehr selten und nur dann vor, wenn eine sehr starke direkte Verunreinigung mit Fäkalstoffen oder sonstigen schwefelhaltigen Abwässern wie von Hefenwasser etc. stattgefunden hat.

Über den Nachweis desselben vergl. folgendes Kapitel "Untersuchung von Schmutzwasser" (S. 653).

11. Bestimmung von Eisen und Thonorde.

- a) Gewichtsanalytische Bestimmung. Enthält das Wasser etwas grössere Mengen von humussaurem Eisen oder Thonerde, was leicht schon an der Farbe oder an dem Geschmack des Wassers erkennbar ist, so dampft man eine grössere Menge Wasser, etwa ½ oder 1 Liter mit etwas Salzsäure unter Zusatz von einigen Körnchen chlorsauren Kaliums auf ca. 100 ccm ein, fügt Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit eben schwach alkalisch ist und erhitzt so lange zum Kochen, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr wahrnehmbar ist. Den Niederschlag filtriert man durch ein aschefreies Filter, wäscht heiss aus, trocknet, glüht und wägt ihn als Eisenoxyd + Thonerde.
- b) Kolorimetrische Bestimmung des Eisens. Wenn ein Wasser nur geringe Mengen Eisen in Form von Oxydul oder Oxyd enthält, die aber doch für die Beurteilung eines Wassers z. B. für Färbereien oder Bleichereien, oder für die Beurteilung der Wirkung eines Filters bei Reinigung eines stark eisenhaltigen Grundwassers von Belang sind. so würden zur quantitativen Gewichts- oder titrimetrischen Bestimmung des Eisens grössere Mengen des Wassers zu verdampfen sein, wobei durch Aufnahme von Eisen aus Gefässen oder dem Staube der Laboratoriumsluft leicht Fehler entstehen können, die im Verhältnis zu der wirklich vorhandenen Menge Eisen zu gross sein würden.

In diesem Falle bedient man sich zweckmässig der kolorimetrischen Bestimmung des Eisens mittelst Rhodanammoniums oder Ferrocyankaliums.

Ich habe in derselben Weise wie für die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks und der salpetrigen Säure, so auch für die des Eisens mittelst Rhodanammoniums eine feste Farbenskala (Kolorimeter) mit Farbentönen für 6 verschiedene Gehalte des Wassers an Eisen herstellen lassen, auf welchem Kolorimeter die einzelnen Farbenstreifen folgenden Gehalt anzeigen und in folgender Weise erhalten wurden:

Farben- ton	Eisenalaunlösung¹) zu je 100 ccm mit Wasser verdünnt	Gehalt pro 100 ccm			_
		Eisen Fe	Eisenoxydul Fe O	Eisenoxyd Fe, O,	Zusatz
1	1,0 ccm	0,10 mg	0,129 mg	0,143 mg	2-3 ccm
2	2,0 ,	0,20 ,	0,258 ,	0,285 "	Rhodanammou-
3	4,0	0,40 "	0,514	0,571 ,	lösung *) (1:10)
4	6,0 ,	0,60	0,771 "	0,857 ,	und 1 ccm
5	9,0	0,90	1,157	1,286 ,	konz. Salzsäure,
6	15,0 ,	1,50	1,928 .	2,143	J Monz. Parzeaure.

¹) Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung von Eisenalaun oder Kaliumferrisulfat $[Fe(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O]$, die in 1 ccm 0,1 mg Eisen enthält und dadurch erhalten wird, dass man 0,898 g dieses reinen, durch Pressen zwischen Fliesspapier von hygroskopischem Wasser befreiten hellvioletten Salzes unter Zusatz von wenig Salzsäure mit Wasser zu 1 löst.

²⁾ Das Rhodanammonium muss rein sein und, mit verdünnter Salzsäure versetzt, klar bleiben.

Zur Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung des Eisens in einem Wasser wird ein bestimmtes Volumen (etwa 200 oder 500 ccm desselben) mit einigen Körnchen Kaliumchlorat und 1 ccm konzentrierter eisenfreier Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht in einer eisenfreien Porzellanschale einige Zeit, bis alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt ist, gekocht, unter Bedecken der Schale und Abhalten des Luftstaubes erkalten gelassen, dann je nach dem Eisengehalte des Wassers auf das angewendete Volumen (also 200 oder 500 ccm) oder die Hälfte mit destilliertem Wasser aufgefüllt, hiervon 100 ccm in obiger Weise mit 2—3 ccm Rhodanammonlösung und 1 ccm konzentrierter eisenfreier Salzsäure versetzt und die entstandene Färbung mit den Farbentönen des Kolorimeters verglichen. Hat man das gekochte und eingedunstete Wasser nur auf die Hälfte verdünnt, so müssen die am Kolorimeter angegebenen Gehaltszahlen mit 2 multipliziert werden etc. Die Gehaltszahlen am Kolorimeter bedeuten mg Eisen (Fe) pro 100 ccm; durch Multiplikation derselben mit $^{9}/_{7}$ erhält man Eisenoxydul (FeO), durch Multiplikation mit $^{10}/_{7}$ erhält man Eisenoxyd (Fe₂O₈).

Bezüglich der Anwendung des Kolorimeters und der Kontrolle der Farbentöne durch Verdünnung des zu untersuchenden Wassers gilt dasselbe wie bei dem Kolorimeter für Ammoniak und salpetrige Säure. Muss eine mehr als 10 fache Verdünnung des zu untersuchenden Wassers vorgenommen werden, um eine der höchsten Farbentöne der Skala zu erhalten, so empfiehlt es sich, die Bestimmung des Eisens im Wasser nach Eindunsten einer größeren Menge (1/2--1 1) entweder maas- oder gewichtsanalytisch in bekannter Weise auszuführen.

12. Bestimmung des Kalkes und der Magnesia.

Das Filtrat von der Bestimmung des Eisens und der Thonerde oder, wenn der Abdampfrückstand beträchtlich ist, eine neue Portion Wasser von 200 ccm. werden mit 10 ccm Salzsäure angesäuert und wie oben von Eisen und Thonerde befreit, wieder zum beginnenden Kochen erhitzt, nach Zusatz von Ammoniak mit oxalsaurem Ammon versetzt, noch einige Zeit im Kochen erhalten und der Niederschlag auf dem Wasserbade absetzen gelassen. Nach einigen Stunden filtriert man das oxalsaure Calcium ab, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, verascht, glüht 10 Minuten im Gebläse, bis alles oxalsaure Calcium in Calciumoxyd übergeführt ist und wägt letzteres.

Das Filtrat vom Kalk dampft man, falls die Flüssigkeit durch das öftere Auswaschen sich stark vermehrt hat, etwas ein, lässt erkalten und fügt phosphorsaures Natrium und Ammoniak hinzu. Nach längerem, energischem Umrühren. eventuellem Reiben mit dem Glasstab an den Wandungen des Glasse entsteht meist ein körnig krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurem Ammon-Magnesium, welcher. nachdem er mehrere Stunden gestanden und sich vollständig abgesetzt hat, durch ein thunlichst aschefreies Filter filtriert, getrocknet, im Platintiegel verascht. im Gebläse geglüht und nach dem Erkalten als pyrophosphorsaures Magnesium, ${\rm Mg_2P_2O_7},$ gewogen wird. Das gefundene Gewicht, mit 0,36 multipliziert, ergiebt die entsprechende Menge Magnesia.

Eine andere sehr einfache Methode, den Kalk für sich zu bestimmen, ist folgende:

100 ccm Wasser werden mit 25 ccm (bei sehr harten Wässern mit 50 ccm).

1/10-Normal-Oxalsäurelösung (6,3 g krystallisierte Oxalsäure in 1 l) und mit etwas Ammoniak versetzt, darauf zum Kochen erhitzt. Nach vollständigem Erkalten spült man das (fanze in ein 200 ccm-Messkölbchen (der Niederschlag braucht nicht ganz mit übergespült zu werden), füllt genau auf 200 ccm auf und filtriert durch ein

trocknes Filter in ein trocknes Glas, indem man das anfangs trüb durchlaufende Filtrat zurückgiebt. 100 ccm des Filtrates werden sodann wieder erwärmt und mit $^{1}/_{10}$ -Normal-Chamäleonlösung titriert, bis die Flüssigkeit schwach rot erscheint. Man zieht die verbrauchten Kubikcentimeter Chamäleonlösung von 25 oder 50 ab, multipliziert den Rest mit 2 und sodann diese Zahl mit 0,0028 und 10, um so die in 1 l Wasser enthaltene Menge Kalk (CaO) zu erfahren.

18. Bestimmung von Kali, Natron (Blei, Kupfer, Zink).

Sollte die Bestimmung von Kali und Natron in einem Wasser notwendig werden, so dampft man je nach der vorhandenen Menge mehr oder weniger Wasser — mindestens 0,5 g Trockenrückstand für 1 l entsprechend — ein und verfährt nach Ausfällen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum nach S. 178 bezw. 151.

Blei, Kupfer und Zink können aus den Leitungsröhren, letztere beiden auch aus dem Boden durch Verunreinigung desselben mit Kupfer- und Zinksalzen in ein Wasser gelangen und in einer grösseren Menge eingedampften Wassers nach S. 44 quantitativ bestimmt werden. In vielen Fällen wird man sich bloss mit dem qualitativen Nachweis begnügen müssen.

Kleine Mengen Kupfer lassen sich, wie S. 515 angegeben ist, kolorimetrisch bestimmen. Die kolorimetrische Bestimmung des Bleies mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung (Natronlauge) und des Zinks mit Ferrocyankalium sind weniger genau.

14. Bestimmung der Härte.

Die Härte eines Wassers hängt ab von dem Gehalte desselben an Kalk- und Magnesiasalzen. Will man dieselben nicht genau nach den oben beschriebenen Methoden bestimmen, so kann man sich der einfachen Methode der sogenannten Härtebestimmung bedienen, z. B. wenn es sich um die Beurteilung eines Wassers zum Zwecke der Kesselspeisung oder zu anderen technischen Zwecken handelt. Diese Methode beruht darauf, dass man dem zu untersuchenden Wasser Seifenlösung zusetzt, wodurch die fettsauren Alkalien sich mit den Kalk- und Magnesiasalzen zu unlöslichen fettsauren Kalk- und Magnesiasalzen und in die entsprechenden Salze der Alkalien umsetzen. Das Ende der Reaktion, also der Überschuss an Seifenlösung, wird an dem beim Schütteln erzeugten und dann bleibendem Schaum erkannt.

Es ist bekannt, dass hartes Wasser durch Kochen weicher wird, bezw. das sich durch das Kochen Kalk- und Magnesiasalze und zwar nur die als doppeltkohlensaure Salze gelöst gewesenen kohlensauren Salze derselben abscheiden. Die Härte des ungekochten Wassers nennt man Gesamthärte, die durch Kochen abgeschiedenen Salze machen die vorübergehende oder temporäre Härte aus und die noch gelöst bleibenden Kalk- und Magnesiasalze (die Sulfate, Nitrate und Chloride derselben) bilden die bleibende oder permanente Härte.

- a) Verfahren von Clark.
- α) Bestimmung der Gesamthärte. Zunächst wird die zu benutzende Seifenlösung auf die Lösung eines Kalksalzes und zwar am besten auf eine bestimmte Gipslösung eingestellt. Diese bereitet man wie folgt:

Man stellt eine, entweder bei genau 14° oder eine bei genau 20° gesättigte Gipslösung her. Nimmt man von der ersteren 145 ccm oder von der letzteren 142 ccm und füllt diese mit destilliertem Wasser auf 11, so enthalten 100 ccm dieser Lösung genau soviel Gips, als 0,012 g CaO = 12 Härtegraden entsprechen. Die Seifenlösung soll so hergestellt werden, dass genau 45 ccm derselben 100 ccm der genannten Gipslösung, also 12 Härtegraden entsprechen. Über die Bereitung der Seifenlösung vergl. unter Darstellung von Lösungen No. 26a am Schluss.

Die Ausführung der Methode ist folgende:

100 ccm des zu untersuchenden Wassers - oder wenn vorauszusetzen, dass das Wasser hart ist, 10 ccm desselben - bringt man in ein Stöpselglas von 200 ccm Inhalt, bei Verwendung von 10 ccm hartem Wasser füllt man mit destilliertem Wasser bis zu einer bei 100 ccm angebrachten Marke auf. Zu diesen 100 ccm lässt man, anfangs reichlich, später nur je 1 ccm oder 1/2 ccm, zuletzt nur tropfenweise von der Seifenlösung zufliessen, bis nach kräftigem Schütteln (von oben nach unten) ein dichter zarter Schaum entsteht, welcher sich, ohne wieder zusammenzusinken, mindestens 5 Minuten lang wesentlich unverändert auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Der Verbrauch an Seifenlösung soll 45 ccm nicht übersteigen und sich annähernd bei dieser Zahl halten. Hat man daher zu der Verdünnung eines als hart vermuteten Wassers weniger Seifenlösung verbraucht. so nimmt man, nach diesem Vorversuch, statt 10 ccm etwa 20, 25 oder 50 ccm Wasser und verdünnt dieselben mit der entsprechenden Menge destillierten Wassers auf 100 ccm, so dass annähernd 45 ccm Seifenlösung verbraucht werden. Die Anzahl der ccm Seifenlösung wird sodann mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert und die entsprechenden Härtegrade aus nachstehender Tabelle festgestellt.

β) Bestimmung der bleibenden oder permanenten Härte. 300 oder 500 ccm Wasser werden in einem geräumigen Kolben mindestens ½ Stunde lang im Sieden erhalten, wobei das verdampfende Wasser öfters durch destilliertes ersetzt wird. Nach dem Erkalten bringt man das gekochte Wasser in einen 300 oder 500 ccm fassenden Messkolben, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gehörig um und filtriert durch ein trocknes Faltenfilter. 100 ccm des Filtrates (bezw. 50 ccm zu 100 ccm verdünnt) titriert man wie oben mit der Seifenlösung.

Die in nachstehender Tabelle angegebenen Härtegrade sind deutsche und geben ebensoviel Teile Calciumoxyd in 100000 Teilen Wasser an. In Frankreich versteht man unter Härtegraden Einheiten Calciumkarbonat in 100000 Teilen Wasser; die französischen Härtegrade lassen sich durch Multiplikation mit 0,56 in deutsche umrechnen.

ccm Seifenlösung	Härtegrade	Differenz	ccm Seifenlösung	Härtegrade	Differenz
1,4 2 3	U		24	5,87	0,27
2	0,15	0,15	25	6,15	0,28
3	0,40	0,25	26	6,43	0,28 0,28 0,28 0,28
4 5	0,65	0,25	27	6,71 6,99 7,27	0,28
5	0,90	0,25 0,25	28	6,99	0,28
6	1.15	0,25	29	7,27	0.28
7	1,40 1,65 1,90	0,25	3 0	7,55 7,83	0,28 0,28 0,29
8	1,65	0,25 0,26	31	7,83	0,28
9	1,90	0,26	32	8,12	0,29
10	2,16 2,42	0,26	33	8,41 8,70	0,29 0,29
11	2,42	0,26	34	8,70	0,29
12	2,68	0,26	35	8.99	0,29
13	2,94	0,26 0,26	36	9,28 9,57	0,29
14	3,20	0,26	37	9,57	0,29
15	3,20 3,46	0,26	- 38	9,87	0.30
16	3,72	0,26	39	10.17	0,30 0,30
17	3,98	0,27	40	10,47	0,30
18	3,98 4,25	0.27	41	10,77	0,30
19	4,52	0.27	42	11,07	0.30
20	4,79	0,27 0,27 0,27	43	11,07 11,38	0,31
21	4,79 5,06	0,27	44	11,69	0,31
22	5,33	0,27	45	12,00	0,31
23	5,60	0,27 0,27		,	,

b) Verfahren von Bourtoon und Boudet. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem ersteren dadurch, dass dabei eine konzentriertere Seifenlösung und ein Normalvolumen von nur 40 ccm Wasser zur Anwendung gelangt.

Über Darstellung der Seifenlösung vergl. No. 26 b unter "Darstellung von Lösungen am Schluss".

Behufs Bestimmung der Gesamthärte misst man mit einer Pipette 40 ccm des Wassers ab und lässt sie in ein cylindrisches, mit Stöpsel versehenes Glasgefäss von 60—80 ccm Inhalt fliessen, welches für 40 ccm mit einer Marke versehen ist. Von einem Wasser, welches mehr als 30 französische — 16,8 deutsche Härtegrade besitzt, wendet man nur 10—20 ccm an, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und multipliziert mit 4 oder 2, je nach dem Verdünnungsgrad.

Die Seifenlösung wird durch eine Tropfbürette (Hydrotimeter) zugegeben, bei der der Raum von 2,4 ccm in 23 gleiche Teile, sogen. Grade, geteilt ist; die Gradteilung geht bis 32 nach unten fort.

Die Seifenlösung ist so eingestellt, dass davon genau 23 Grade genügen, um 8,8 mg durch Kohlensäure in Lösung gehaltenes Calciumkarbonat oder eine diesem äquivalente Menge eines anderen neutralen Erdalkalisalzes (z. B. Magnesiumkarbonat) in 40 ccm Wasser zu zersetzen und gleichzeitig den Schaum zu erzeugen. Für die Schaumbildung in 40 ccm destilliertem Wasser ist 1° Seifelösung erforderlich, welcher bei jedem Versuch in Abzug zu bringen ist.

8,8 mg Calciumkarbonat in 40 ccm Wasser sind aber $=\frac{88\times100}{40}=22$ mg dieses Salzes in 100 ccm, d. h. 22° Seifenlösung zeigen 22 mg Calciumkarbonat in 100 ccm bezw. 100 g Wasser an, oder 1° Seifenlösung entspricht 1 Teil Calciumkarbonat in 100000 Teilen Wasser (= einem französischen Härtegrade).

Die bleibende Härte wird mit derselben Seifenlösung in dem wie unter a β ausgekochten und filtrierten Wasser bestimmt.

Wilson sucht die Unregelmässigkeiten bei der Umsetzung der die Härte des Wassers bedingenden Salze mit der Seifenlösung dadurch zu umgehen, dass er auf 100 ccm des Wassers 4 ccm gesättigte Natriumkarbonatlösung zusetzt.

Man kann die Härtegrade auch aus dem gefundenen Kalk- und Magnesiagehalt berechnen, indem man die Magnesia durch Multiplikation mit 1,4 auf den Kalkwert umrechnet, zu dem Kalkgehalt addiert und jeden Teil Gesamtkalk pro 100000 Teile Wasser oder 1 mg pro 100 ccm Wasser — 1 Härtegrad setzt, oder was dasselbe ist, indem man die für 1 l gefundenen mg durch 10 dividiert; z. B. sind gefunden 121,4 mg CaO und 7,8 mg MgO für 1 l, so betragen die Härtegrade des Wassers

$$\frac{121,4+(7,8\times1,4)}{10} = \frac{132,3}{10} = 13,2 \text{ Grad.}$$

15. Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffés.

Zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes sei das von L. W. Winkler¹) empfohlene Verfahren hier beschrieben. Dasselbe zeichnet sich durch einfache, leichte Ausführbarkeit wie nicht minder durch Genauigkeit vor den anderen Methoden (Tiemann, Bunsen, Mohr, Schützenberger) aus.

Princip der Methode: Manganohydroxyd wird bei Gegenwart von Alkali durch den Sauerstoff zu Manganihydroxyd oxydiert; dieses durch Salzsäure in Man-

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 21, 1888, S. 2843 und 22, 1889, S. 1764.

ganichlorid übergeführt, zerfällt sogleich in Manganochlorid und Chlor; letzteres setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit, welches durch Thiosulfatlösung titriert wird.

Dazu sind folgende Reagentien nötig:

1. Manganochloridlösung durch Lösen von 80 g Manganochlorid (Mn Cl₂. 4 H₂()) in so viel Wasser, dass die Lösung 100 ccm beträgt.

2. Jodkaliumhaltige Natriumhydroxydlösung. Man bereitet eine annähernd 12 mal normale Lösung von nitritfreiem Natriumhydroxyd und löst in 100 ccm dieser Lösung etwa 15 g Jodkalium.

3. 1/100 normale Thiosulfatlösung (2,4764 g Natriumthiosulfat in 1 l Wasser). Diese Lösung braucht nicht gerade 1/100 normal, sondern nur genau gestellt zu sein entweder mittelst sublimierten, über Schwefelsäure getrockneten Jods oder mit Kaliumbichromat (vergl. S. 394).

Ist sie genau $^{1}/_{100}$ normal, so entspricht 1 ccm = 0,001265 g Jod = 0,00008 g Sauerstoff = 0,055825 ccm Sauerstoff (bei 0° und 760 mm Druck).

- 4. Stärkelösung (vergl. unter Lösungen No. 24 am Schluss).
- 5. Reine rauchende Salzsäure.

Die Bestimmungen führt man in starkwandigen, mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen, ungefähr 250 ccm fassenden Flaschen aus, deren Inhalt genau bestimmt ist. Die Flasche füllt man vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser an, indem man es durch einen Heber ruhig einfliessen lässt. Sodann bringt man sofort mittelst einer mit langer, enger Ausflussspitze versehenen Pipette von ungefähr 1 ccm Inhalt, welche man in das Wasser bis nahe an den Boden des Gefässes einsenkt, zuerst 1/2 ccm der jodkaliumhaltigen Natriumhydroxydlösung, sodann 1/2 ccm der Manganochloridlösung hinein und verschliesst die Flasche sofort, mit der Vorsicht, dass keine Luftblasen in ihr zurückbleiben. Der ausfliessende Kubikcentimeter Wasser wird bei der Berechnung berücksichtigt. Man wendet einigemale um, um den Inhalt zu mischen, und lässt den flockigen Niederschlag sich absetzen. Hat sich der Niederschlag vollständig gesetzt. so öffnet man, ohne dass der Niederschlag aufgerührt wird, vorsichtig und bringt mittelst einer geeigneten Pipette 5 ccm rauchende Salzsäure auf den Boden der Flasche, verschliesst abermals und mischt den Inhalt. Die austretende klare Flüssigkeit kommt nicht in Betracht. Der Niederschlag löst sich rasch. Die Flüssigkeit wird alsdann quantitativ in ein Becherglas gespült und unter Zusatz von Stärkelösung mit Natriumthiosulfat titriert. Aus den verbrauchten Kubikcentimetern Thiosulfatlösung wird der Sauerstoffgehalt berechnet.



Fig. 201. Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser.

Fasst das zur Bestimmung dienende Fläschchen z. B. 256 ccm, also nach Zusatz von $^1/_2$ ccm Natriumhydroxyd und $^4/_2$ ccm Mangauchloridlösung nur mehr 255 ccm und sind zur Titration 31,4 ccm der $^1/_{100}$ Normalthiosulfatlösung verbraucht, so berechnet sich der Sauerstoffgehalt zu: 0,055825 \times 31,4 = 1,7529 oder pro 1 l = 1,7529 \times 1000

 $\frac{255}{255}$ --- = 6,87 ccm.

G. Romyn¹) hat für die Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser den nebenstehenden empfehlenswerten Apparat²) angegeben. Man füllt denselben mit Wasser, indem man ihn bei geöffneten Hähnen entweder langsam unter den Wasserspiegel senkt oder ihn mittelst eines Aspirators oder durch Ansaugen mit dem Munde füllt. Nach Füllung des Apparates und nach Schliessung der Hähne wird das in dem obersten Röhrchen befindliche Wasser ausgeschwenkt und in dasselbe 1 ccm einer Manganchlorürlösung (12 g in 100 ccm) und 1 ccm Jodkaliumlösung (8,5 g in 100 ccm) gefüllt, diese durch

- 1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, S. 658.
- 2) Zu beziehen von Greiner & Friedrichs in Stützerbach i. Thür.

Öffnen des unteren und oberen Hahnes in die mit Wasser gefüllte Birne gebracht, indem man unten genau 2 ccm ausfliessen lässt. Man mischt und fügt dann auf dieselbe Weise 1 ccm Seignettesalzlösung von 1,255 specifischem Gewicht und 1 ccm Salzsäure von 1,105 specifischem Gewicht in derselben Weise in die Birne; nach abermaligem Durchmischen, überlässt man 10 Minuten der Ruhe, lässt den Inhalt der Birne in einen Kolben fliessen und tritiert das frei gewordene Jod mit Thiosulfat und Stärkelösung wie vorhin.

Bei Gegenwart von Nitriten muss diese Sauerstoffbestimmung in etwas veränderter Weise ausgeführt werden, da bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Jodwasserstoff neben freiem Jod Stickstoffoxyd entsteht, welches bei jodometrischen Arbeiten insofern störend wirkt, als es aus der Luft Sauerstoff auf den Jodwasserstoff zu übertragen vermag.

Um den störenden Einfluss der salpetrigen Säure auszuschliessen, wird die Bestimmung so modifiziert, dass die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert wird. Dies wird dadurch erreicht, dass Kaliumjodid erst nachträglich, nach der Ansäuerung mit Salzsäure, zur Flüssigkeit gegeben wird.

Durch das beim Ansäuern aus dem Manganichlorid frei werdende Chlor wird die salpetrige Säure zu Salpetersäure, sowie auch teilweise die im Wasser enthaltene organische Substanz oxydiert. Um die auf diesem Wege verloren gegangene Menge Sauerstoff zu erfahren, ist eine Korrektion nötig. Der Wert dieser Korrektion ergiebt sich, wenn man eine gemessene Menge des auf seinen Sauerstoffgehalt zu untersuchenden Wassers mit überschüssiger Manganichloridlösung versetzt und bestimmt, wie viel von dem wirkungsfähigen Chlor verschwunden ist.

Soll also in einem nitrithaltigen Wasser der Sauerstoff bestimmt werden, so benutzt man jene Natriumhydroxydlösung, in welcher kein Kaliumjodid enthalten ist. Das weitere Verfahren ist das oben erörterte, nur ist zum Ansäuern die doppelte Menge Salzsäure zu verwenden. Nach dem Mischen wartet man 2 bis 3 Minuten und versetzt die Flüssigkeit erst hierauf mit Kaliumjodid. Die zur Korrektion benötigte Manganichloridlösung wird nur beim Gebrauche bereitet und zwar in folgender Weise: Man giebt in einen halben Liter destillierten Wassers ungefähr 1 ccm von der reinen, kein Kaliumjodid enthaltenden Natriumhydroxydlösung, nachher 5—10 Tropfen von der Manganochloridlösung. Nach dem Mischen wird so viel Salzsäure zur Flüssigkeit gegeben, dass der Niederschlag sich löst. Es ist angezeigt, zu der schon sauren Flüssigkeit einige Gramme krystallisiertes Manganochlorid zu setzen; man braucht dann weniger Salzsäure zur Lösung des Niederschlages.

Von dieser Manganichloridiösung werden zweimal 100 ccm abgemessen. Die ersten 100 ccm verdünnt man mit 100 ccm destilliertem Wasser, zu den anderen werden 100 ccm von dem zu untersuchenden Wasser gegeben.

Nach Vermengen wartet man 2-3 Minuten, setzt dann zu beiden Kaliumjodid und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit derselben Thiosulfatlösung, mit welcher der Sauerstoff bestimmt wird. Aus der Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Thiosulfatlösung ergiebt sich der Wert der Korrektion für 100 ccm Wasser. Man berechnet den Wert der Korrektion für die bei der Titrierung des Sauerstoffs angewendete Wassermenge und addiert ihn zu der dort verbrauchten Natriumthiosulfatlösung.

16. Nachweis von Auswurfstoffen in einem Wasser.

Unter Umständen lassen sich tierische Auswurfstoffe (sowie Verwesungsprodukte von Tier- und Pflanzenteilen) direkt in einem Wasser nachweisen; der Landwirtschaftliche Stoffe, 2. Auflage.

Nachweis beruht darauf, dass dieselben stets in geringer Menge Phenol, Kresol, Skatol, Indol und andere Stoffe enthalten, welche mit Diazokörpern, wie Diazosulfobenzol intensiv gelb gefärbte Verbindungen liefern.

100 ccm des zu prüfenden Wassers werden nach P. Griès in einem hohen Glascylinder aus farblosem Glase mit etwas Natronlauge und einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Diazobenzolsulfosäuren vermischt. Bei Anwesenheit von menschlichen oder tierischen Auswurf- bezw. Verwesungsstoffen tritt innerhalb 5 Minuten eine Farbenveränderung (Gelbfärbung) ein. Zum Vergleich dienen 100 ccm destilliertes Wasser, welches in derselben Weise behandelt und mit ersterem Cylinder auf eine weisse Unterlage gestellt wird.

Menschenharn soll auf diese Weise noch in einer Verdünnung von 1:5000, Pferdeharn in einer solchen von 1:50000 eine deutliche Gelbfärbung zeigen.

Etwaige Anwesenheit von Kot-Bestandteilen in einem Wasser geben sich durch die mikroskopische Untersuchung des Bodensatzes zu erkennen, worin sich unter Umständen Stärkekörnchen im ganzen oder gequollenen Zustande, ferner aber Überreste der Fleischnahrung (Muskelfaser mit und ohne Querstreifen) vorfinden.

In den seltensten Fällen wird aber der direkte Nachweis von menschlichen oder tierischen Auswurfs- bezw. Verwesungsstoffen gelingen, sondern wird derselbe indirekt geliefert werden müssen. Da diese Auswurf- und Verwesungsstoffe reich an stickstoffhaltigen, organischen Verbindungen sind, so werden sie diese, wenn sie nicht direkt in den Brunnen fliessen, sondern im Boden wie in den meisten Fällen versickern, an den Boden abgeben und wird letzterer nach und nach mit immer grösseren Mengen Stickstoff, Kohlenstoff, bezw. Ammoniak und Kohlensäure, ferner Schwefelverbindungen angereichert.

Man wird daher, abgesehen davon, dass sich Reste von Kotbestandteilen im Boden werden erkennen lassen, durch eine Bestimmung des Kohlenstoffs S. 17—durchschnittlich enthält Ackerboden 1,5 bis $2,5\,^{0}/_{0}$ Kohlenstoff — oder durch eine Bestimmung der gasförmigen und gebundenen Kohlensäure S. 38 und 17, durch Bestimmung des Stickstoffs und Ammoniaks S. 39, der Schwefelsäure und des Schwefels S. 41 im Boden der näheren Umgebung des Brunnens Anhaltspunkte für solche Verunreinigungen gewinnen.

Da der Stickstoff der organischen Stoffe im Boden mehr oder weniger rasch in Salpetersäure, der Schwefel in Schwefelsäure, der Kohlenstoff in Kohlensäure übergeführt wird, diese Säuren aber aus dem Boden Basen — vorwiegend Kalk, Magnesia etc. — aufnehmen, so wird man in solcherweise verunreinigtem Wasser eine erhöhte Menge von Nitraten, Sulfaten und Karbonaten gegenüber nicht verunreinigtem Quell- oder Grundwasser derselben Gegend und Lage finden. Gleichzeitig zeigen derartige verunreinigte Wässer, weil die menschlichen und tierischen Abfallstoffe reich an Chlornatrium sind und dieses, bezw. das Chlor, vom Boden nicht absorbiert wird, eine erhöhte Menge an Chloriden, und wenn die Verunreinigung des Bodens stark um sich gegriffen hat, oder der Boden nicht die genügende Oxydationskraft besitzt, eine erhöhte Menge an organischen Stoffen neben mehr oder weniger Ammoniak und salpetriger Säure, oder gar Schwefelverbindungen wegen mangelnden Luftzutritts, infolge dessen die organischen Stoffe und der Stickstoff nicht vollständig oxydiert werden, oder der Sauerstoff durch Bakterien den Verbindungen desselben in Nitraten oder Sulfaten entnommen wird.

Während ein einseitiger, hoher Gehalt eines Wassers an organischen Stoffen oder Chloriden, oder Nitraten, oder Sulfaten aus natürlichen Bodenschichten

(z. B. für erstere aus Schiefergebirge, für Chloride und Sulfate aus mergel- und gipshaltigen Böden, für Nitrate aus Salpetererden) 1) herrühren kann, so lässt ein gleichzeitiger, hoher Gehalt an allen diesen Bestandteilen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniak 2) einen sicheren Schluss auf die besagte Verunreinigung zu, besonders dann, wenn benachbarte Quell- und Brunnenwässer in derselben Lage und unter denselben natürlichen Bodenverhältnissen keinen solchen Gehalt an den genannten Bestandteilen aufweisen.

Für die Beurteilung der Beschaffenheit eines fraglichen Wassers muss daher die Beschaffenheit und Zusammensetzung des natürlichen Quell- oder Grundwassers einer Gegend oder Ortschaft mit in Betracht gezogen werden, weil dieselben je nach der Beschaffenheit der Bodenschichten, welche sie durchfliessen, oder in welchen sie sich sammeln, Bestandteile in verschiedener Menge aufnehmen und eine verschiedene Zusammensetzung zeigen.

Sind aber diese Verhältnisse bekannt, dann hält es nicht schwer, auf Grund der vorstehenden Ausführungen durch die chemische Analyse zu ermitteln, ob und in welchem Grade ein fragliches Wasser in besagter Weise verunreinigt ist oder nicht.

17. Nachweis von Leuchtgas-Bestandteilen im Wasser.

Infolge Undichtigkeit von Gasröhren in der Nähe von Brunnen können auch mitunter Leuchtgas-Bestandteile in ein Brunnenwasser gelangen.

Dieselben geben sich bei grösserer vorhandener Menge schon durch den Geruch zu erkennen.

C. Himly³) versetzt zum Nachweis dieser Bestandteile eine grössere Menge solchen Wassers mit Chlorwasser, setzt die Mischung dem Sonnenlichte aus und schüttelt mit Quecksilberoxyd, um überflüssiges Chlor zu entfernen. Bei Gegenwart von Leuchtgas tritt alsdann ein unverkennbarer Geruch nach Elaylchlorür oder ähnlichen gechlorten Kohlenwasserstoffen auf.

Eine Verunreinigung von Gas- und Teerwasser giebt sich nach H. Vohl⁴) unter Umständen durch einen Gehalt an Schwefelammonium kund, oder durch die Gegenwart von kohlensaurem, schwefelsaurem und besonders von unterschwefligsaurem Ammonium, bezw. durch den erhöhten Gehalt von Kalk- und Magnesiasalzen dieser Säuren infolge von Umsetzungen im Boden oder auch, weil dieselben bei der Reinigung des Leuchtgases Verwendung finden.

Von Wichtigkeit ist es weiterhin, solche Wässer auch auf Rhodan mittelst Eisenchlorid zu prüfen.

Auch nimmt der umliegende Boden durch die Leuchtgas-Ausströmungen Naphtalin auf, welches nach G. Königs⁵) dadurch nachgewiesen werden kann, dass man den Boden in grossen Steinbehältern unter Zuführung eines Dampfstromes der Destillation unterwirft. Das auf dem abgekühlten Destillat schwimmende

¹⁾ Letztere kommen nur für die regenfreien oder regenarmen tropischen Länder und für hiesige Gegenden nur dann in Betracht, wenn Regenwasser, durch reine Sandschichten filtriert, sich auf undurchlassenden Schichten sammelt und dort durch Verdunstung immer konzentrierter wird.

²⁾ Das im Regenwasser vorkommende Ammoniak ist für diese Frage belanglos, weil es nur in geringer Menge im Regenwasser vorhanden ist und im Boden alsbald in Salpetersäure übergeführt wird.

³) Untersuchungen des Univ.-Labor. Kiel 1878.

⁴⁾ Berichte der deutschen chem. Gesellsch. Berlin 1877, S. 1815.

b) Repertorium f. anal. Chemie 1880, S. 59.

Naphtalin wird abgehoben, durch mehrmalige Destillation mit Kalilauge gereinigt und in alkoholischer Lösung durch Pikrinsäure nachgewiesen, womit es eine in langen Nadeln anschiessende Verbindung giebt.

II. Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung des Wassers.

In vielen Fällen ist die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung eines Wassers von nicht minder grossem Belang als die chemische Untersuchung desselben, in anderen Fällen, z. B. bei Filtrationsanlagen, sogar allein massgebend.

1. Direkte mikroskopische Untersuchung.

Dieselbe geschieht am besten in der Weise, dass man entweder die in einem Tropfen des Wassers enthaltenen Bakterien durch Färben sichtbar macht, oder indem man den durch längeres Stehen sich bildenden Absatz im Wasser sammelt und mikroskopisch untersucht.

Nach der ersteren Methode der direkten Prüfung nimmt man mit einer kurzen, durch längeres Erhitzen über der freien Flamme sterilisierten Pipette etwas von dem Wasser heraus und bringt einen Tropfen davon auf ein vollständig reines Deckgläschen, wo man ihn mit der Spitze der Pipette etwas ausbreitet. Ein Beweis für die Reinheit der Deckgläschen und eine Garantie für ein brauchbares Präparat liegt darin, dass der Tropfen gleichmässig ausgebreitet bleibt und sich nicht, wie das bei fettigen Gläschen der Fall ist, tropfenartig zusammenzieht. Das Deckgläschen mit dem Tropfen Wasser wird sodann in eine Doppelschale gebracht und dort so lange liegen gelassen, bis das Wasser verdunstet ist. Alsdann nimmt man mit einer feinen Pincette das Deckgläschen heraus, führt es, den Rückstand des Wassertropfens nach oben, 3 mal mässig geschwind durch die Flamme eines Bunsenbrenners und bringt einen Tropfen Farblösung (wässerige Methylenblauoder Gentianaviolett- oder Fuchsinlösung von mittlerer Konzentration) darauf.

Man überlässt den Rückstand einige Minuten der Einwirkung der Farblösung, giesst diese alsdann ab und spült das Deckgläschen vorsichtig, am besten auf der dem Rückstande entgegengesetzten Seite, mit destilliertem Wasser ab. Die organischen Stoffe des Wassers werden auf diese Weise wieder entfärbt, während die Bakterien gefärbt bleiben. Man legt darauf das Deckgläschen mit einem Tropfen Wasser auf einen Objektträger und besieht die so fixierten Bakterien. Es lässt sich an einem solchen Präparat erkennen, ob ein Wasser wenig oder viel Bakterien enthalten mag, auch sieht man, welcher Art die meisten sind, ob es Mikrokokken, Bacillen, Bakterien, Spirillen oder ob Crenothrix und Beggiatoa im Wasser enthalten sind. Über erstere vergl. S. 330, über letztere S. 633—635 und folgendes Kapitel.

Die andere Methode der direkten Prüfung besteht in der mikroskopischen Durchsuchung des Bodensatzes, welchen ein Wasser nach längerem (24 stündigem) Stehen¹) bildet. Man giebt zu diesem Behufe nach gehörigem Umschütteln einen Teil des zu untersuchenden Wassers oder, wenn sich schon ein Bodensatz gebildet hat, diesen mit etwas Wasser in ein reines Spitzglas. Es mag hier gleich eingeschaltet werden, dass das Reinigen von Gläsern, namentlich solcher, die noch nie zu chemischen Arbeiten gebraucht wurden, auf die Weise geschehen muss, dass man dieselben aufeinanderfolgend mit starker Kalilauge, conc. Schwefelsäure und

¹⁾ Man kann die Bildung eines Bodensatzes auch dadurch unterstützen, dass man etwas Alaunlösung und Ammoniak zum Wasser setzt und tüchtig umrührt.

mit destilliertem Wasser ausspült. Ein Teil des Bodensatzes wird mittelst einer sterilisierten Pipette herausgefischt, auf ein reines Deckgläschen gegeben und auf dieses ein hohler Objektträger, dessen Rand mit etwas Vaselin bestrichen ist, mit der Höhlung nach unten so aufgedrückt, dass der Tropfen in die Höhlung kommt. Der Objektträger samt dem anhaftenden Deckglase wird alsdann umgedreht und das Deckglas noch etwas angedrückt, so dass es dicht aufliegt und das Wasser vor Verdunstung geschützt ist. Das so hergestellte Präparat dient zur längeren und öfteren Durchmusterung.

In den Bodensätzen findet man zumeist viel unorganische Stoffe, wie Quarz und sonstige Erdteilchen, Eisenniederschläge (braune amorphe Massen, welche sich in Säure lösen), ferner Pflanzenreste, mitunter Fäden von Wolle, Baumwolle, Leinen etc. und endlich eine grössere oder geringere Anzahl von kleineren tierischen und pflanzlichen Lebewesen.

Die Erkennung aller dieser Lebewesen ist unter Umständen nicht leicht; es mögen hier nur die leicht erkennbaren Formen wiedergegeben werden; für eingehendere Studien sei auf die einschläge Litteratur¹) verwiesen.

- a) An tierischen mikroskopischen Organismen kommen vor:
- α) Rhizopoden, Plasmakörper, welche willkürliche Fortsätze (Pseudopodien) aussenden und auf diese Weise sich fortbewegen; sie nehmen die organische Substanz (Bakterien etc.) direkt in sich auf: Amoeba porrecta, Amoeba diffluens, Petalopus diffluens, Podostoma filigarum (vergl. Fig. 202).
- β) Infusorien, deutlich differenziert in Cuticula, Rindenschicht und körnigem Plasma. Die Cuticula ist entweder mit Härchen, Wimpern, besetzt: Wimperinfusorien, oder sie führt Geisseln: Geisselinfusorien. Hierher gehören: Paramaecium Aurelia, P. putrinum, Oxytricha Pelionella etc. (vergl. Fig. 202).
- γ) Rotiferen. Bei diesen unterscheidet man schon Kopf, Fuss und Rumpf, sie haben einen bilateral symmetrischen Bau. Am Kopf unterscheidet man den Rumpf, der mit Wimpern umrandet ist, und Pigmentflecken, die Augen; weiter erkennt man Verdauungs- und Fortpflanzungsapparat. Rotifer vulgaris (vergl. Fig. 203).
- d) Vermes. Hierzu gehören: Nais proboscidea, Anguillula fluviatilis (vergl. Fig. 203).
- s) Arktropodeen. Die hierher gehörigen Formen sind vielfach schon makroskopisch zu erkennen: Wasserbarttierchen, Daphnia pulex, Cyclops guodricornis etc. (vergl. Fig. 203).
 - b) Von pflanzlichen Organismen kommen vor:
- α) Cyanophyceen, phycochromhaltige Spaltalgen; es sind einfach gebaute, cinzellige oder aus Zellfäden oder Zellkolonien bestehende Algen; ihre Zellwand ist durch Wasseraufnahme häufig in eine Gallerte umgewandelt. Neben dem Chlorophyll führen sie noch einen Farbstoff, das Phycogen, nach dem sie benannt sind.

Die häufigst vorkommenden sind: Hypheothrix coriacea, Oscillaria viridis, Aphanocapsa parietina und Chroococcus turgidus (vergl. Fig. 204 S. 632).

¹⁾ B. Eyferth, "Die einfachsten Lebensformen", Braunschweig. Kircher und Blochmann, "Die mikroskopische Pflanzen- und Tierwelt des Süsswassers", 1891. Ferner die Einzeldarstellungen von Zacharian, "Die Tier- und Pflanzenwelt des Süsswassers", Weber-Leipzig 1891; J. Kräpelin, "Die Fauna der Hamburger Wasserleitung", 1886, Naturw. Verein Hamburg; Hugo de Vries, "Die Pflanzen und Tiere in den dunklen Räumen der Rotterdamer Wasserleitung", Jena 1891; Zschokke, "Faunistische Studien an Gebirgsseen". Verhandl. d. naturw. Gesellschaft zu Basel. Bd. IX; Schewiakoff, "Über die geographische Verbreitung der Süsswasserprotozoen", Heidelberg 1892, und viele andere faunistische Studien im Zoologischen Anzeiger.

β) Diatomeen oder Kieselalgen. Sie sind stets einzellig und leben entweder einzeln, freischwimmend, oder sitzen auf Gallertstielen oder in Gallertschläuchen fest. Bei manchen Formen bleiben die einzelnen Individuen zu Bändern oder Zickzackketten verbunden.



Fig. 202. Mikroskopische Wasserbefunde. Lebende tierische Organismen. (Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Vergrösserung.)

1. Rhizopoden: a Amoeba porrecta (180), b Amoeba diffluens (200), c Petalopus diffluens (200), d Podostoma filigerum (200).
2. Wimperinfusorien: e Paramaecium Aurelia (150), f Paramaecium putrinum (300), g Oxytricha Pellionella (200), h Epistylis plicatilis (200), i Chilodon cucullus (200), k Emplotea Charon (300), l Glaucoma scintillans (250), m Vorticella microstoma (200), n Colpoda cucullus (250), o Enchelysarcusta (150), p Cyclidium glaucoma (250), q Nassula ornata (150), r Loxodes rostrum (200), s Urostyla grandis (200).

3. Geisselinfusorien: t Monas lens (350), u Chilomonas paramaecium (350), v Cryptomonas polymorpha (850), w Euglena viridis (350), x Peranema trichophorum (350).

Vornehmlich kommen vor: Stauroneis Phoenicenteron, Navicula viridula. Fragilaria virescens, Odontidium biemale, Synedra ulna, Achnanthidium microcephalum und Achnanthes exilis (vergl. Fig. 204, S. 682).

γ) Protococcoideen, grüne, einzellige oder zu Familien vereinigte einzellige Algen: Scenedesmus acutus, Sc. obtusus, Protococcus eoccoma, Stichococcus bacillaris, Palmella cruenta (vergl. Fig. 204, S. 632).

6) Confervaceen, stets mehrzellige, aus einfach reihen bestehende Algen: Conferva bombyeina, Oedogoni S. 632).

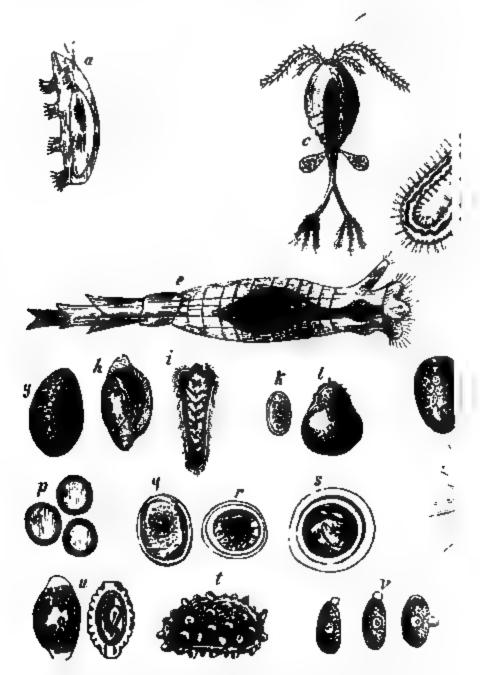


Fig. 203. Mikroskopische Wasserbefunde. Lebende tier a Wasserbarttierchen. b Daphnia pulex, e Cyclops quadricornia, vulgaris. f Anguillula fluviatiiis. g Ei von Distomum hepaticum h Dasselbe mit Embryo, i Freier Embryo von Distomum hepaticum. 0.04 mm lang. 1 Freier Embryo von Distomum lanceolatum m Ei v ohne Dotter, 0.07 mm lang. n Embryo von Botriocephalus latus im Flimmerhülle. p Eier von Taenia Echinococcua (Vergr. 200). q Ei erster Schicht des Chorlon (Vergr. 180). r Dasselbe mit erster und zweselbe mit allen drei Schichten und Embryo (Vergr. 180). t Reifes Ei 200). u Eier von Eustrongylus Gigas, 0.06 mm lang. v I Filaria papillosa (Vergr. 200).

e) Von grösserer Wichtigkeit als die grüne Reihe ganismen sind für die Beurteilung eines Wassers die Pilze.

Von diesen kommen vornehmlich die zu den algenä Saprolegniaceen und die Spaltpilze, die Bakt

¹⁾ Nach C Dammann, Die Gesundheitspflege der Hat

letzteren unterscheidet man wieder zwischen pleomorphen und monomorphen Arten (Coccen. Bakterien, Spirillen).

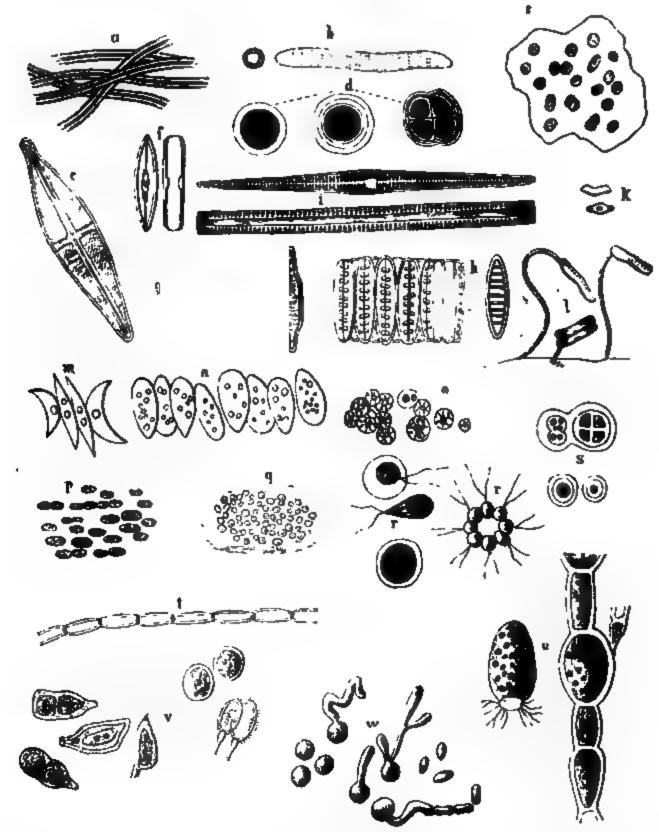


Fig. 204. Mikroskopische Wasserbefunde. Lebende pflanzliche Organismen.

1. Phykochromhaltige Algen: a Hyphochrix coriacea, b Oscillaria viridia, c Aphanocapsa parietina d Chrococcus turgidus. — 2. Diatomeen e Stauroneis Phoenicenteron, f Navicula viridula, g Fragilaria virescens, h Odontidium hiemale, i Synedra ulna, k Achnanthidium microcephalum, l Achnantheexilia. 3. Palmellaceen. m Scenedesmus acutus, n Scenedesmus obtusus, o Protococcus coccoma p Stichococcus bacillaris, q Palmella cruenta, r Schwärmsporen von Stephanosphaera pluviatilia (Vergr. 200), s Pleurococcus vulgaris. — 4 Confervaceen: t Conferva bombycina, u Faden und Schwärmspore von Ödogonium ciliatum, ersterer 250, letztere 250 vergr. 5. Sporen von Rost- und Brandpilzen v Sporen von Puccinia (Vergr. 200). w Reife und keimende Sporen von Ustilago (Vergr. 400).

Die Saprolegniaceen entwickeln sich ausschliesslich in Wasser und zwar auf faulenden Pflanzenresteu, toten Insekten etc. überhaupt da, wo sie reichliche organische Substanz vorfinden. Sie besitzen ein reich verzweigtes, stattliches Mycel und haften mit kurzen, Rhizoiden-ähnlichen Zweigen am Substrat.

O THE

g der Conidien aus dem geschlossenen



Über Leptomitus lacteus vergl. unter Schmutzwasser.

Eben so wichtig wie die Saprolegniaceen sind die pleomorphen Bakterien und beanspruchen von diesen einige Fadenspaltpilze, die sogenannten Schwefel- und Eisen-Bakterien, ein ganz besonderes Interesse.

Die Schwefelbakterien, von Zopf unter dem Gattungsnamen Beggiatoa zusammengefasst, speichern in ihrem Protoplasma Schwefel auf, den sie wahrscheinlich durch Oxydation aus dem Schwefelwasserstoff hernehmen. Den Schwefel oxydieren sie dann weiter zu Schwefelsäure (vergl. weiter unten unter Schmutzwasser S. 658).

Von den Eisenbakterien (Fadenspaltpilze) ist Crenothrix polyspora die häufigste (vergl. S. 633 u. 635). Sie kommt fast in jedem eisenhaltigen Brunnenwasser vor und bildet häufig in Wasserleitungen dichte Rasen, welche z. B. bei dem Berliner Leitungswasser, zeitweise die Leitungsröhren verstopfen. Sie mögen daher hier etwas näher beschrieben werden.

Das Auftreten der Crenothrix, welche sehr eingehend von Zopf') beschrieben ist. hat in mancher Hinsicht grosse Ähnlichkeit mit den spangrünen Algenpflanzen der Ocillarien, und steht im Bau und in der Entwicklung den Spaltpflanzen wie der Beggiatoa (vergl. weiter unten unter Schmutzwasser) sehr nahe.

Die Spore (Conidie) der Crenothrix polyspora, von grösster Kleinheit wird umschlossen von einer zarten Membran, welche später durch Quellung in einen Gallertmantel übergeht. Darauf findet ein Anwachsen dieser Spore zu gegliederten Fäden statt, indem sich durch Einschnürung zunächst 2, dann 4 vegetative Zellen bilden; durch hierauf eintretende Streckung der Glieder und weitere Zweiteilung derselben verlängern sich solche Fäden allmählich. Gleichzeitig differenzieren sich die Seitenwände der einzelnen Glieder in 2 Lamellen, von denen die innere ein Bestandteil des Gliedes bleibt, während die

äussere zu einer Scheide sich abgrenzt (vergl. Fig. 205, S. 633).

Durch Heraustreten der einzelnen Glieder aus der Scheide, welche letzte die Eigenschaft besitzt zu vergallerten, erlangt jede einzelne Zelle die Fähigkeit, ebenso wie die Sporen sich durch weitere Teilung zu vermehren. Nicht selten tritt der Fall ein, dass sich die vegetativen Gliederfäden auch schon aus den Conidien entwickeln, bevor dieselben ihren Fruchtbehälter, das Sporangium, verlassen haben. Die jungen Fäden durchbrechen hierbei die meist schon gallertartig gewordene Membran, um in das umgebende Wasser hincinzuwachsen. Da der Auskeimungsprozess meist an ganzen Gruppen dicht gelagerter Conidien stattfindet, so bilden sich in der Regel grosse Fadenbüschel, welche die verschiedenen Alterszustände mit ihren wechselnden Dickenverhältnissen aufweisen.

Nicht unter allen Verhältnissen führt die Auskeimung der Conidie zur unmittelbaren Bildung vegetativer Fäden. Unter gewissen Ernährungsbedingungen findet zunächst eine Zweiteilung der Conidie statt, von denen jede durch wiederholte Teilung Tochterzellen bildet, welche in Bezug auf Form, Grösse und sonstige Beschaffenheit die vollste Über-

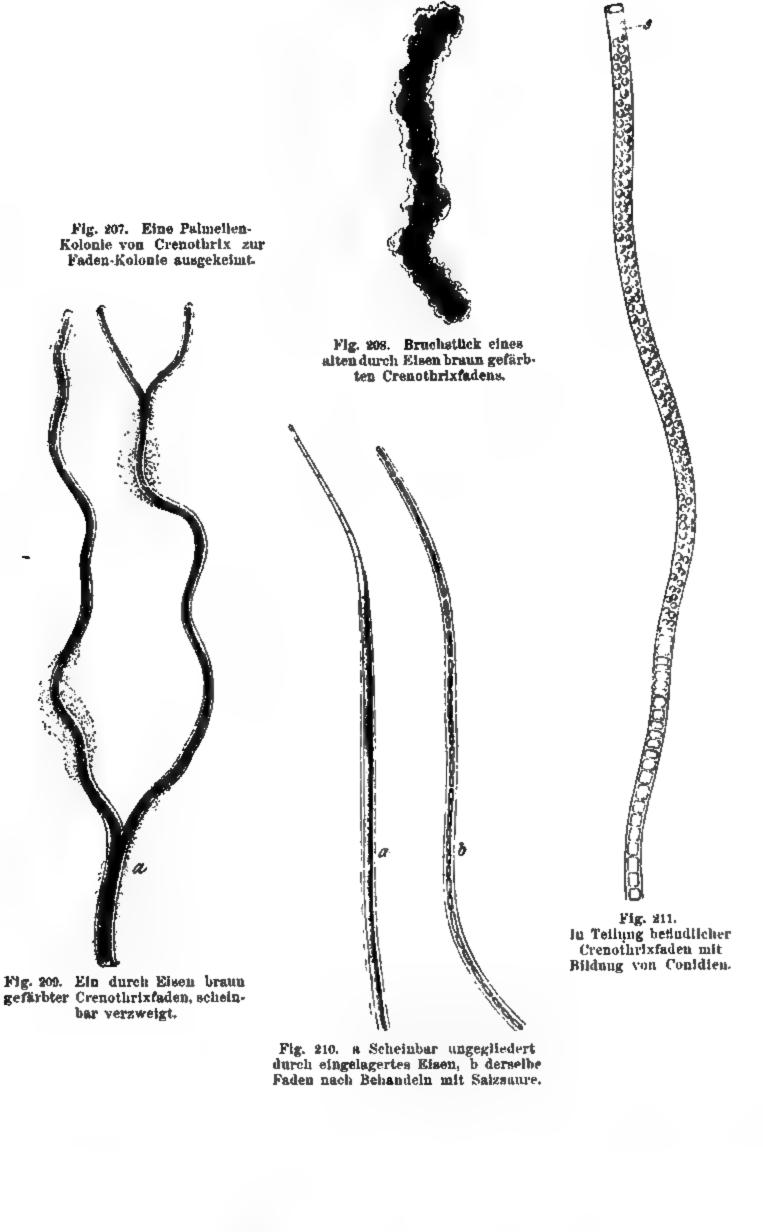
einstimmung mit der Conidic besitzen.

Diese den verschiedensten Generationen angehörenden Sporen nehmen eingebettet in eine gemeinsame Gallerthülle oft eine ziemlich bedeutende Ausdehnung an; und zwar machen diese Gallertkolonien im Tegeler und Charlottenburger Reservoir die Hälfte des massigen, schleimigen Sediments aus.

Der Ähnlichkeit wegen, welche diese Gallertkolonien mit den Entwicklungsstadien der Palmellaceen zeigen, werden diese Formen Palmellenzustände bezeichnet. Werden diese Gallertkolonien in einem Tropfen Wasser kultiviert, so vermag jede Spore zu einem vegetativen Faden auszukeimen, so dass büschel- und rasenartige Vegetationsformen daraus entstehen.

Im Flusswasser nehmen die an und für sich farblosen Gallertmassen und Fäden sowie auch die von den Gliedern befreiten Scheiden nicht selten eine ziegelrote, olivengrine oder dunkelbraune Färbung an und verlieren oft an Durchsichtigkeit, sodass ihre innere Struktur sogar gänzlich unkenntlich wird. Jene Färbungen rühren von Eisenverbindungen her, die sich teils in, teils auf die Gallertmassen und Fäden zu lagern pflegen.

¹⁾ W. Zopf, Untersuchung über Crenothryx polyspora. Berlin 1879.



Trinkwasser.

Durch sehr vorsichtige Anwendung von verdünnter Salzsäure gelingt es in diesen Fällen, das Eisen zu lösen, sodass nunmehr die Struktur des Crenothrixfadens wieder deutlich sichtbar wird.

Beim Absterben des Crenothrixfadens entstehen oft an den Gliederstellen stark eingedrückte Partien von rosenkranzartigen Formen, welche indes keine besondere Bedeutung für das Leben der Pflanzen zu haben scheinen.

Die vegetativen Gliederfäden vermögen sich zu etwas höher ausgebildeten Fäden zu entwickeln, die schliesslich den Charakter einer Art Fruktifikation annehmen. Durch Querwände teilen sich die Gliederzellen zunächst in mehr oder minder niedrige Scheiben, vertikal zu diesen, also parallel zur Achse des Fadens tritt sekundäre Teilung ein, worauf die abgeschnürten Teile durch Abrundung kuglige oder sphärische Gestalt annehmen (siehe Fig. 211, S. 635).

Dieses Stadium stellt die Bildung der Conidien dar, welche nunmehr in der vorhin beschriebenen 2 fachen Weise imstande sind, entweder durch Palmellenbildung oder durch direkte Fadenbildung zu neuen Pflanzen auszuwachsen.

Über sonstige Spaltpilzformen, die im Wasser vorkommen, vergl. S. 330.

2. Bakteriologische Untersuchung.

Während die direkte mikroskopische Prüfung des Wassers, namentlich die des Bodensatzes uns zeigt, ob und welche niederen Tiere und Pflanzen und welche Fadenspaltpilze etc. im Wasser enthalten sind, erfahren wir durch die zweite Art der bakteriologischen Prüfung, durch die Kultivierung in Nährgelatine, wie viele und wie viel verschiedene, auch welche Mikrokokken, Bacillen. Bakterien etc. im Wasser leben.

Zur Ermittelung der Anzahl und Art dieser Lebewesen bringt man zunächst einige mit Nähr-Gelatine¹) gefüllte Röhrchen in warmes Wasser, um die Gelatine

¹⁾ Herstellung der Nährgelatine: 500 g teingehacktes, fast fettfreies Rind fleisch werden in einen etwa 2 1 fassenden Kolben gebracht, mit 1 1 gewöhnlichen Wassers übergossen und darin 24 Stunden lang an einem kühlen Ort, im Sommer womöglich im Eisschrank stehen gelassen. Das erhaltene Fleischwasser wird sodann durch ein mässig dichtes Tuch filtriert, schliesslich der ganze Brei darauf gegeben und dieser so lange aus gepresst, bis man 100 ccm Fleischwasser erhält. Dieses giebt man wieder in einen 2 Liter Kolben, dazu 10 g Peptonpulver, 5 g Kochsalz und portionsweise 100 g reine feste Gelatine, worauf man das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Galatine vollständig geschmolzen ist. Alsdann wird die Lösung neutralisiert, d. h. solange vorsichtig konzentrierte Sodalösung zugegeben, bis das rote Lackmuspapier (nicht zu stark) blau erscheint, worauf man zur Ausscheidung der Eiweissstoffe etwa $1^{1}/_{2}$ Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt, bis das sich ausscheidende Eiweiss zu grossen Flocken sich zusammengeballt hat. Man prüft noch einmal, ob die Gelatine auch alkalisch geblieben ist, eventuell giebt man noch etwas kohlensaures Natrium hinzu und filtriert durch ein Faltenfilter, indem man vorerst soweit als möglich dekantiert. Ist das erste Filtrat etwas getrübt, so giebt man dasselbe nochmals auf das Filter. Die Filtration führt man zur Vermeidung der Erstarrung der Gelatine am besten in dem angewärmten Koch'schen Dampfsterilisierapparat (Fig. 212) aus. Das Filtrat, welches klar und wenig gefärbt sein muss, ist die fertige Nährgelatine, welche nur noch sterilisiert zu werden braucht. Man verteilt sie zu diesem Behufe sogleich in vorher sterilisierte Reagenzgläser, auf welche man dichte, etwa 1 cm in das Röhrchen hincinreichende Wattepfropfen aufgesetzt hat. Diese, sowie alle Glassachen, werden dadurch sterilisiert, dass man sie in einem Trockenschrank auf 150-160° 1 Stunde lang erhitzt, wobei die Watte schwach gebräunt wird. Nachdem man die Röhrchen (am besten 155 mm lang und 16 mm weit) 5-6 cm hoch mit Gelatine gefüllt hat, giebt man sie in einen runden Drahtkorb oder in ein Einsatzgefäss mit durchlochtem Boden und erhitzt sie 1/2 Stunde lang in dem kochenden Dampfsterilisationsapparat (Fig. 212) und zwar an 3 aufeinanderfolgenden Tagen je 1 mal. Ist die Gelatine klar geblieben, so ist sie zum Gebrauch geeignet.

flüssig zu machen, wobei man eine höhere Temperatur als 35° vermeidet. Sodann öffnet man die durch Umschütteln gemischte Wasserprobe und darauf eines der Gelatineröhrchen, indem man den Wattepfropf durch Drehen herausnimmt. Das Gelatineröhrchen nimmt man zwischen Daumen und Zeigefinger der linken Hand und den Wattepfropf klemmt man mit dem oheren Ende zwischen 2 andere Finger derselben Hand. Darauf misst man mit einer durch Erhitzen sterilisierten Pipette 1 cem des Wassers ab, lässt es in das Röhrchen fliessen, schliesst sofort wieder mit dem Pfropfen und mischt durch Umschwenken das Wasser mit der Gelatine möglichst gut, ohne den Pfropfen zu benetzen. Auf dieselbe Weise füllt man bei sehr unreinen Wässern ein Röhrchen mit ½ oder ¼ ccm Wasser oder verdünnt dasselbe mit dem 10 -100 fachen Volum sterilisierten Wassers und nimmt hiervon 1 ccm.

Fig. 212. Dampfaterilisationsapparat.

Fig. 213. Plattengiessapparat.

Hierauf folgt das Ausgiessen der Gelatine auf die Glasplatten. Dazu ist ein besonderer Plattengiessapparat (Fig. 213) nötig, dessen obere Schale mit Wasser und Eisstücken¹) gefüllt wird, damit die darauf gelegte Platte²) von mattem Glase kalt gehalten wird. Auf diese Platte bringt man zuerst eine kleine Wasserwage, um mittelst dieser den Apparat vollständig wagerecht zu stellen. Sodann legt man auf die grosse Glasplatte eine Platte für die Kultur, deren man mehrere vorher in einem Kasten von Stahlblech wieder durch Eritzen auf 150—160° sterilisiert hat und im Kasten erkalten liess.

Die Grösse dieser Kulturplatten beträgt am besten 85/136 oder 105/130 mm. Nach dem Auflegen der Kulturplatte bedeckt man sogleich mit dem zum Apparate gehörigen Glassturze. Ist dies geschehen, so nimmt man den Wattepfropf von dem mit dem zu untersuchenden Wasser beschickten Gelatineröhrchen weg, sterilisiert in einer Flamme den oberen Rand des Röhrchens, stellt dieses zum Erkalten des

¹⁾ Statt der obigen Vorrichtung hat man jetzt auch einen einfachen Plattengiessapparat von Kupferblech, der durch fliessendes Wasser abgekühlt wird.

³⁾ Statt der Platten benutzt man auch eben so zweckmässig Doppelschalen von Petri und Soyka.

700

Randes schief hin, giesst es schliesslich auf die Kulturplatte aus, die Gelatine mit dem Rande des Röhrchens gleichmässig verteilend, und lässt die Gelatine erstarren.

Mehrere solcher Kulturen werden in einer sogenannten feuchten Kammer -- 2 übereinander greifende flache Glasschalen — auf bewahrt, damit die Gelatine nicht trocken wird, zu welchem Zwecke man auf den Boden der Glasschale eine mit $^{1}/_{1000}$ Quecksilberchlorid angefeuchtete Scheibe Filtrierpapier legt. Die Plattenkulturen selbst stellt man, wenn mehrere Kulturen angesetzt werden sollen, auf

Glasbänken übereinander. Wenn die Kulturen auf diese Weise bei mässiger Wärme (etwa 18^b) aufbewahrt werden, so sind die Kolonien, welche sich aus den einzelnen Bakterien gebildet haben, nach 1 2 - 3 Tagen so weit gediehen, dass man

Fig. 214. Zählplatte.

sie zählen kann. Zu diesem Behufe legt man die Platte auf eine sogenannte Zählplatte (Fig. 214), eine durch Gravierung in Quadratcentimeter und Quadratmillimeter geteilte Glasplatte, und zählt sämtliche in 1 qcm oder 1 qmm liegende Kolonien.

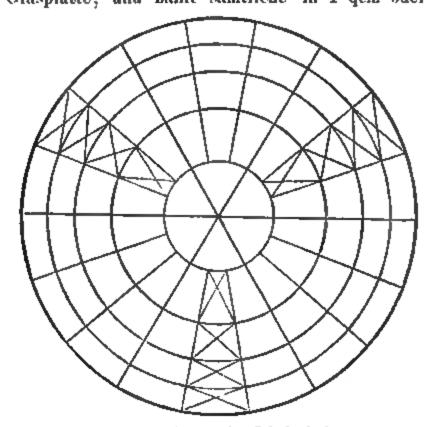


Fig. 215. Zählplatte für Schalenkulturen (nach Lafar).

Letzteres wiederholt man an mehreren (6 bis 10) Stellen der Platte und nimmt zuletzt das Mittel aus den erhaltenen Zahlen Die Mittelzahl mit der Anzahl der Quadratcentimeter, welche die Gesamtfläche der Gelatine bedeckt, multipliziert, giebt die in 1 ccm oder 1/2 ccm etc. Wasser enthaltenen Keime an, von welchen jeder eine mit unbewaffnetem Augesichtbare Kolonie gebildet hat. Bei Anwendung von 1, 1/4 oder 1/5 cem Wasser wird die Anzahl auf Wasser umgeccm rechnet.

Hat man die Kulturen in Petri'schen Schalen angelegt, so bedient man sich zweckmässig der Zählplatte von Lafar (Fig. 215). Bei derselben sind die einzelnen Sektoren des Kreises in Felder von je 1 qcm Inhalt eingeteilt. Man zählt mehrere Felder von je 1 qcm aus und berechnet darnach aus der Mittelzahl die Gesamtzahl nach der Formel $r^2\pi$, oder man berechnet, wie viel Keime auf einen Sektor etwa von 60° kommen, und erhält die Gesamtzahl durch Multiplikation mit 6.

Für die Zählung der Anzahl Keime in Rollröhrchen hat von Esmarch eine besondere Einrichtung getröffen, worauf nur verwiesen sei.

Mindestens eben so wichtig als die Zahl der in 1 ccm enthaltenen Keime ist die Art dieser Bakterien. Es ist nicht notwendig, diese für jede Kolonie festzustellen, sondern es genügt, die auf einer Platte sich vorfindenden Kolonien so lange untereinander makroskopisch und mikroskopisch zu vergleichen, bis man herausgefunden hat, welche Kolonien gleich und welche ungleich, bezw. wie viel verschiedene Arten von Bakterien im Wasser enthalten sind.

Die Feststellung der Bakterien-Arten erfordert weitere eingehendere Untersuchungen, die nur von einem Bakteriologen von Fach ausgeführt werden können; dasselbe ist besonders der Fall, wenn es sich um den Nachweis von pathogenen Bakterien in einem Wasser handelt.

Bezüglich der hierfür anzuwendenden Verfahren muss auf die Lehrbücher der Bakteriologie verwiesen werden.

Anhaltspunkte für die Beurteilung eines Wassers.

Die Beurteilung eines Wassers richtet sich, wie schon oben ausgeführt ist, in erster Linie nach den Nutzungszwecken desselben. Während die Beurteilung desselben für technische Zwecke meistens keine Schwierigkeiten bietet, hängt die Beurteilung eines Wassers für Zwecke des menschlichen Genusses von einer Reihe von Umständen ab und erfordert die grösste Umsicht.

Die viel umstrittene Frage, ob für die Beurteilung eines Tfinkwassers die chemische oder bakteriologische Untersuchung massgebend sein soll, hat sich in den letzten Jahren wohl dahin geklärt, dass keine von beiden Untersuchungen allein ausschlaggebend ist, dass beide vereint entscheiden müssen, derart, dass für ein mehrere Meter tiefes Grundwasser bei einem gut ausgemauerten und bedeckten Kesselbrunnen sowie bei einem gut abschliessenden Röhrenbrunnen, bei denen oberirdische Zuflüsse nicht stattfinden können, die chemische Untersuchung, bei einem Quell-, fliessenden und filtrierten Wasser die bakteriologische Untersuchung von grösserem Belang ist.

In den bei weitem meisten Fällen müssen sich beide Untersuchungsverfahren gegenseitig unterstützen.

Eine weitere streitige Frage ist noch immer, ob ein Wasser die Ursache von ansteckenden Krankheiten ist oder sein kann?

Diese Frage pflegt beim Auftreten ansteckender Krankheiten von den Ärzten ohne weiteres bejaht zu werden, d. h. man sucht für alle ansteckenden Krankheiten sofort die Ursache allein in dem Trinkwasser, ohne dafür in den meisten Fällen einen anderen Beweis zu haben, als eine mehr oder weniger wahrscheinliche Vermutung. Da Wasser in 3—4 m Tiefe bei gut filtrierenden Böden an sich kaum Bakterien enthält, ausserdem die pathogenen Bakterien sich weder im Boden noch im Wasser unter gewöhnlichen Verhältnissen lange entwickelungsfähig halten, so ist das Vorkommen der letzteren in hygienisch richtig angelegten Tiefbrunnen sehr unwahrscheinlich.

Bei offenen Brunnen und bei solchen in sehr lockeren Bodenschichten (Kies) oder bei offen an der Luft fliessendem Wasser ist die Möglichkeit der Aufnahme von Infektionskeimen gegeben, jedoch ist auch hier um so grössere Vorsicht für Rückschlüsse geboten, als der direkte Nachweis vieler Infektionskeime, so besonders für Typhus und Cholera, mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist.

Aus der grossen Fülle von Litteratur für und wider diese Frage lassen sich folgende sichere Schlüsse ziehen:

a) Tierische Parasiten und pathogene Mikroorganismen können in die Abgangwässer aus menschlichen Wohnungen, Schlächtereien, Abdeckereien etc. und damit in öffentliche Wasserläufe und durch offene Rinnsale in die Brunnen gelangen. So kann das Wasser der Träger der Keime von Parasiten, z. B. der Eier des grossen Bandwurmes (Bothriocephalus latus), der Leberfäule (Distoma hepaticum), des Spulwurmes (Ascaris Lymbricoides) etc. werden und die Verbreitung dieser Parasiten verursachen. Auch vom Milzbrand muss angenommen werden, dass er durch Wasser verbreitet wird etc.

b) Die pathogenen Bakterien können sich einige Tage in einem Wasser entwickelungsfähig erhalten.

c) In manchen Fällen deckt sich das Gebiet der aufgetretenen Epidemien (Typhus. Cholera) mit dem Gebiet der Wasserversorgung. Dass aber das Wasser die alleinige Ursache der Epidemie gewesen sein muss, ist bis jetzt noch in keinem Falle mit Sicherheit erbracht.

d) Es ist anzunehmen, dass bei den Infektionskrankheiten örtliche Ursachen (wahrscheinlich Bodenverhältnisse) mitwirken, jedoch ist noch nicht sicher festgestellt, wie diese

Ursachen wirken.

e) Die pathogenen Mikroorganismen können durch Wunden, Verletzung der Schleimhäute beim Kauen oder auf dem Verdauungswege oder nach Gebrauch des Wassers zum Spülen, Waschen etc. durch Verstäuben auf dem Respirationswege in den Organismus gelangen und dort die specifischen Krankheiten hervorrufen.

f) Auch die Fäulnisbakterien bezw. die Produkte ihrer Lebensthätigkeit sind unter

Umständen in gesundheitlicher Beziehung nicht unbedenklich.

Jedenfalls ist die Beschaffung eines reinen Wassers eine der wichtigsten hygienischen Forderungen, der man auch in allen grösseren Städten und stark bewohnten Orten durch Einführung besonderer Wasserleitungen gerecht zu werden sucht.

a) Beurteilung eines Trinkwassers nach der chemischen Analyse.

Für die Beurteilung eines Trink- oder häuslichen Gebrauchswassers haben Reichardt. F. Fischer, Tiemann und Gärtner!) etc. bestimmte Grenzwerte aufgestellt, die in folgender Tabelle enthalten sind:

mg in 1	Reichardt 1872	F. Fischer 1873 (für Hannover)	Engl. Komm. 1874	Brüsseler Kongress 1885	Schweizer Chemiker 1888	Tiemann und Gärtner 1889
Org. Stoffe (K Mn O4 verbr.)	210	816		10	10	610
Darin: organ. Kohlenstoff			2			ā
" Stickstoff .	-		0,3		_	
Albuminoidammoniak				0,1	0,05	0,2
Ammoniak		0		0,5	0,02	Ó
Salpetrige Säure		0			Ó	0
Salpetersäure	4	27		2	20	5—15
Chlor	28	36		8	20	20-30
Schwefelsäure	263	80		6 0		80100
Rückstand	100500			500	500	500
Härte (deutsche Grade) .	18	1720	_	20	_	18—20

Diese Grenzwerte haben aber nur eine beschränkte und keine allgemeine Bedeutung. Es kann, wie schon gesagt, ein Wasser mitunter aus den natürlichen Bodenschichten mehr Chloride enthalten und z. B. aus Schiefergebirge mehr Chamäleon zur Oxydation der organischen Stoffe, als hier verlaugt wird, erfordern, ohne verunreinigt oder schädlich zu sein.

Es sind die Grenzzahlen wesentlich von den örtlichen Bodenverhältnissen abhängig,

und kann man vorstehende Forderungen richtiger so fassen;

Der durchschnittliche Gehalt eines Gebrauchswassers darf nicht wesentlich den durchschnittlichen Gehalt des natürlichen, nicht verunreinigten Wassers derselben Gegend und derselben Formation überschreiten.

Besonders wird auch der Kalk- und Magnesiagehalt, die sogenannte Härte, wesentlich von der Gebirgs-Formation bedingt, welcher das Wasser entstammt. In Analysen von städtischem Leitungswasser schwankt der Kalkgehalt von 33—229 mg pro 1 l.

¹⁾ F. Fischer, Das Wasser, 1891, S. 32.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird man bei Benrteilung eines Trinkwassers nach der chemischen Analyse nicht fehlgehen.

Die nach dieser Richtung an ein Wasser gestellten Anforderungen sind:

1. Ein Wasser muss klar, hell und geruchlos sein. Die Unklarheit eines Wassers besteht häufig aus unschädlichen Stoffen (z. B. Thon, Calciumkarbonat, Eisenoxydoxydul, welches sich dann meistens erst beim Stehen des Wassers an der Luft bildet und als gelber Bodensatz niederschlägt); in anderen Fällen wird die Unklarheit durch organische Stoffe oder Lebewesen hervorgerufen, die dem Wasser schon einen bedenklicheren Charakter verleihen.

Auf alle Fälle machen die Schwebestoffe ein Wasser unansehnlich und unappetitlich. Wo man kein anderes Wasser haben kann, sucht man daher die Schwebestoffe durch geeignete Filter zu entfernen. Im großen sind Filter vorwiegend aus Kies, Sand oder porösem Sandstein, im kleinen solche aus Kohle, Eisenoxydgrus (Bischof'sches Eisenschwammfilter), Kieselguhr, Asbest in der verschiedensten Form, poröse Porzellanrohre (Pasteur-Chamberland-Filter) etc. in Gebrauch.

Aber alle diese Filter behalten ihre Wirksamkeit nur bei, wenn sie von Zeit zu Zeit gereinigt werden, sei es durch Abwaschen mit reinem Wasser oder durch Glühen.

Die vielfache Annahme, dass solche Filter auch eine chemische Reinigung bewirken, ist nach verschiedenen Untersuchungen irrig; wenn überhaupt, so findet sie nur in sehr beschränktem Masse statt.

Andere wirkliche chemische Reinigungsmittel (wie Kaliumpermanganat, Chlor erzeugt durch den elektrischen Strom) sind noch zu wenig erprobt und können jedenfalls auch nur im kleinen angewendet werden.

Den Geruch des Wassers anlangend, so zeigen Wässer aus neuen Brunnen, die ihr Wasser aus gips- oder schwefelkieshaltigen Bodenschichten schöpfen, mitunter einen Geruch nach Schwefelwasserstoff, der sich beim Stehen des Wassers an der Luft oder bei längerer Benutzung des Brunnens mit der Zeit verliert. Der Schwefelwasserstoff von solcher Entstehungsweise ist mehr unangenehm als wirklich schädlich.

- 2. Ein gutes Trinkwasser darf sich während der Aufbewahrung in geschlossenen Gefässen bei + 16 bis 20° und im zerstreuten Licht nach 8 Tagen in keiner Weise verändern, d. h. trüben oder einen Bodensatz ausscheiden, nachdem es vorher klar war.
- 3. Die Temperatur soll in verschiedenen Jahreszeiten nur innerhalb geringer Grade schwanken und 12° nicht übersteigen.
- 4. Ein gutes Trinkwasser muss einen farblosen Verdampfungsrückstand liefern, der 0,5 g in 1 l nicht übersteigen soll.

Der Gehalt an Abdampfrückstand ist in erster Linie von dem Gehalt an Karbonaten und Sulfaten, besonders an Calciumkarbonat oder -sulfat, ferner von dem Gehalt an Chloriden abhängig. Es hält daher schwer, gerade hierfür eine Grenzzahl anzugeben; auch sind diese Salze in gesundheitlicher Hinsicht nicht bedenklich und geben keinen Grund zur Beanstandung, wenn sie den natürlichen, nicht verunreinigten Bodenschichten entstammen.

5. Ein gutes Trinkwasser soll höchstens 20 Härtegrade aufweisen, d. h. die Summe von Kalk, Magnesia soll 200 mg CaO (d. h. CaO + MgO \times 1,4) in 1 l nicht übersteigen. Andere wollen 300 mg CaO in 1 l zulassen.

Ein hoher Kalkgehalt (oder Härtegrad) ist in gesundheitlicher Hinsicht zwar von keinem Belang, 1) aber für manche häuslichen Gebrauchszwecke unangenehm und nachteilig, so z. B. für Waschen; weil er harte Seifen liefert, für Kochen, weil er Kesselstein

¹⁾ Freilich wird behauptet, dass kalkreiches Wasser die Kropfbildung begünstigt; in manchen Gebirgsgegenden scheinen bestimmte Quellwässer die Kropfbildung zu unterstützen oder hervorzurufen; ob aber der hohe Kalkgehalt die Ursache oder alleinige Ursache ist, ist nicht erwiesen.

bildet, für Kochen von Leguminosen-Samen, weil er mit dem Legumin derselben eine unlösliche Verbindung eingeht und das Weichkochen derselben beeinträchtigt oder unmöglich macht.

6. Ein gutes Trinkwasser darf nur wenige organische Stoffe enthalten, es darf nur $4 \text{ ccm}^{-1}/_{100}$ Chamäleon-Lösung = 3 mg Sauerstoff (= 60 mg organische Stoffe) für 1 l erfordern.

Eine grössere Menge Kaliumpermanganat deutet an bewohnten Plätzen durchweg auf eine aussergewöhnliche Verunreinigung durch organische Stoffe aus Abort- oder Jauchegruben hin.

In vielen Fällen wird ein grösserer Verbrauch an Kaliumpermanganat durch Eisenoxydulverbindungen oder durch organische Stoffe aus Schieferverbindungen oder aus Moorlagern bewirkt, die an sich nicht schädlich sind. Eisenoxydulverbindungen machen aber ein Wasser leicht trübe und unappetitlich (siehe oben No. 1) — abgesehen davon, dass sie auch auf Wäsche beim Waschen oder Bleichen leicht Rostflecke erzeugen —, während die organischen, an sich unschädlichen Stoffe aus genannten Quellen ebenso wie die von Abort oder Jauchegruben etc. das Wachstum der Bakterien beim Stehen des Wassers begünstigen und dadurch indirekt nachteilig wirken können.

7. Der Gehalt an Salpetersäure soll 30 mg in 1 l nicht übersteigen.

Unter normalen hiesigen Verhältnissen pflegen reine Quell- und Grundwasser keinen höheren Gehalt an Salpetersäure zu enthalten. Übersteigt der Gehalt diese Grenze und sind gleichzeitig Chlor, organische Stoffe und Schwefelsäure in erhöhter Menge vorhanden, so kann mit Sicherheit auf eine Verunreinigung des Bodens aus durchjauchten Bodenschichten geschlossen werden (vergl. vorstehend S. 626).

Besonders Salpetersäure und Chlor gehen in einem durch Abgänge aus Abort- und Jauchegruben bezw. aus durchjauchten Bodenschichten verunreinigten Wasser durchweg parallel.

8. Ein gutes Trinkwasser darf kein Ammoniak, keine salpetrige Säure, keine Phosphorsäure, keine Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien) enthalten.

Das Ammoniak ist ebenso wie die Schwefelverbindungen, ein Fäulnis- bezw. Reduktionsprodukt; auch die salpetrige Säure pflegt durchweg unter dem Einfluss von Bakterien bei ungenügendem freiem Sauerstoff aus Nitraten gebildet zu werden oder entsteht durch unvollständige Oxydation des Ammoniaks.

Mögen diese Bestandteile eines Wassers ebenso wie größere Mengen Nitrate, Chloride oder Sulfate (vergl. No. 7) an sich nicht gesundheitsnachteilig sein, das Vorkommen derselben im Wasser lässt auf eine Verunreinigung desselben aus Bodenschichten schließen, welche in irgend einer Weise mit stickstoffhaltigen, organischen Stoffen, mit menschlichen oder tierischen Abgängen durchtränkt sind, bezw. in welchem sich Fäulnis- oder Reduktionvorgänge vollziehen, und ist die Möglichkeit gegeben, dass wenigstens zeitweise auch schädliche Zersetzungsprodukte aus so verunreinigten Bodenschichten in das Wasser gelangen.

Grundwasser mit Eisenoxydulverbindungen pflegt mitunter etwas Ammoniak zu enthalten, ohne dass dieses auf neuere Bodenverunreinigungen¹) zurückgeführt werden kann; dasselbe ist bei Schwefelverbindungen der Fall, wenn das Wasser aus verhältnismässig tiefen, Schwefelkies- bezw. Gips- enthaltenden Bodenschichten stammt. Auch tritt nicht selten in einem Wasser mit wenig Salpetersäure und viel organischen Stoffen salpetrige Säure auf.

Solche Wässer sind zwar nicht ohne weiteres zu beanstanden, aber auch nicht zu empfehlen, weil die genannten Erscheinungen darauf hindeuten, dass es den Bodenschichten, aus denen das Wasser stammt, an genügendem Luftzutritt fehlt, und alle Reduktionsprodukte, welcher Art sie auch sein mögen, für die menschliche Ernährung sich ungünstig verhalten.

¹) Da solche Wässer durchweg keine Spur oder kaum Salpetersäure enthalten, so hat es den Anschein, als wenn das Ammoniak durch einen Reduktionsvorgang aus der Salpetersäure gebildet ist.

9. Ein Leitungswasser darf keine freie Kohlensäure enthalten. Nach den Untersuchungen von M. Müller¹) wirkt zwar nicht die freie Kohlensäure allein, sondern nur ein Gemisch von Kohlensäure und Sauerstoff in bestimmten Verhältnissen lösend auf das Blei der Leitungsrohre; da aber Sauerstoff stets mehr oder weniger in einem Wasser vorhanden ist, so kann bei Anwesenheit freier Kohlensäure eine bleilösende Wirkung vorausgesetzt werden.

Aus dem Grunde sind auch alle einseitig an organischen Stoffen reichen und gleichzeitig weichen Wässer für Leitungszwecke von vornherein bedenklich, weil sich in denselben leicht freie Kohlensäure neben Sauerstoff bilden kann.

Das beste Mittel, die bleilösende Wirkung eines Wassers aufzuheben, besteht darin, dass man dasselbe, um die freie Kohlensäure zu binden, durch Marmor- oder Kalksteingrus filtriert. Oder man wende Zinnrohre für die Leitung an. Bleirohre mit einer Schutzdecke von Schwefelblei - erhalten durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf Blei - oder verzinnte Bleirohre haben sich ebensowenig bewährt als Zinnrohre mit Bleimantel; Eisenrohre sind zwar unschädlich, liefern aber leicht ein Wasser, welches wegen des Gehaltes an Eisenoxydoxydulflocken unappetitlich erscheint.

b) Beurteilung des Trinkwassers nach dem mikroskopischen und bakteriologischen Befunde.

Die Beurteilung eines Wassers nach dem mikroskopischen Befunde bietet nicht die Schwierigkeit wie die Beurteilung nach dem bakteriologischen Befunde.

Da ein gutes Trink- und häusliches Gebrauchswasser hell und klar sein soll, so sind schon aus dem Grunde alle mikroskopisch im Bodensatz erkennbaren Stoffe, besonders organischer Art, bedenklich und zwar um so mehr, je reicher die Schwebe- und Senkstoffe an den erwähnten pflanzlichen oder tierischen Lebewesen sind.

Im allgemeinen kann angenommen werden,

- 1. dass ein Wasser, welches neben Crenothrix- und anderen Pilzfäden, sowie neben Infusorien viel Diatomeen enthält, Zuflüsse von mehr pflanzlichen Zersetzungsherden erhalten hat; ein solches Wasser ist zwar unrein, aber deswegen noch nicht gesundheitsschädlich.
- 2. Finden sich aber neben den chemischen Anzeichen der Fäulnis auch die verschiedensten Pilzfäden, Zoogloeen von Bakterien, Infusorien und Radiolarien aller Art oder gar die Eier von Spul- und Bandwürmern und Reste von Fäces (vergl. S. 625), so kann mit Bestimmtheit auf Zuflüsse tierischer Art. geschlossen werden; ein solches Wasser ist im allgemeinen gesundheitsnachteilig und kann in speciellen Fällen direkt gesundheitsschädlich werden.

Schwieriger ist die Beurteilung der Beschaffenheit eines Wassers auf Grund der bakteriologischen Untersuchung, und zwar einerseits deshalb, weil über das Wesen, die Schädlichkeit oder Unschädlichkeit der gewöhnlichen Wasserbakterien kaum etwas sicheres bekannt, andererseits der Nachweis von wirklich schädlichen, z. B. pathogenen Bakterien zur Zeit noch mit solchen Schwierigkeiten verbunden ist, dass derselbe in vielen Fällen kaum möglich ist, oder doch nur von dem geübtesten Fachmann geführt werden kann.

Ohne Zweifel giebt es im Wasser wie im Käse, angefaultem Fleisch etc. eine Reihe von Bakterien, die selbst in grösster Anzahl der Gesundheit nicht schaden, dann aber auch solche, welche schon vereinzelt, und wiederum andere, welche für sich allein nicht, wohl aber in Gemeinschaft mit einer 2. oder 3. Bakterienart schädlich wirken. Für die Unterscheidung dieser verschiedenen Wasserbakterien fehlt es bis jetzt au einer sicheren Grundlage.

Als Anhaltspunkte für die Beurteilung eines Gebrauchswassers auf Grund des

bakteriologischen Befundes können dienen:

1. Ein reines gutes Wasser enthält oder soll nur wenige Bakterien oder Keime von Mikrophyten enthalten. Bei einem reinen Quell- oder Brunnenwasser in nicht verunreinigten Bodenschichten übersteigt die Anzahl der Keime von Mikrophyten selten 50, bei einem gut

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 1887, N. F. 36, S. 317.

filtrierten Wasser selten 100 Keime von Mikrophyten in 1 ccm. In anderen Fällen kommen aber, so besonders im Wasser aus Schiefergebirge, mehrere hundert und mehr Mikrophytenkeime in 1 ccm vor, ohne dass diese schädlich sind, zumal sie nur von einer Bakterienart herrühren.

- 2. Schwankt die Anzahl der Bakterien, d. h. ist sie zu gewissen Zeiten wesentlich höher als zu anderen Zeiten, so ist das ein Zeichen für zeitweise besondere Verunreinigung eines Wassers, sei es aus den Bodenschichten oder durch besondere Zuflüsse, oder durch ungenügend wirkende Filtration.
- 3. Vermehrt sich in einem Wasser beim Stehen sehr rasch und erheblich die Anzahl der Bakterien, so ist dieses ein Zeichen dafür, dass das Wasser ein geeigneter Nährboden für Bakterien ist, und zwar um so mehr, je rascher die Vermehrung vor sich geht.
- 4. Mehr noch wie eine hohe Anzahl von Mikrophytenkeime sind vielerlei Bakterienarten ein Zeichen dafür, dass das Wasser Zuflüsse pflanzlicher oder tierischer Zersetzungsherde erhält. In solchem Falle können unter den vielen unschädlichen Mikroorganismen zu Zeiten auch solche enthalten sein, welche der Gesundheit schädlich sind Eine grosse Anzahl von Bakterien und besonders verschiedener Arten deutet also fast immer auf die Möglichkeit einer Infektion hin. Solche Infektionsmöglichkeit ist aber bei allen Oberflächenwässern, Bächen, Flüssen, Seen, namentlich bei solchen stark bewohnter Gegenden — solche Wässer sollen, wenn sie sonst chemisch rein sind, nur nach genügender Filtration genossen werden - gegeben oder bei Brunnen, welche gegen das Eindringen von Staub von oben her nicht gentigend geschützt sind, oder drittens durch Zuflüsse stark bakterienhaltiger Wässer. Oberflächenwässer und Brunnenwässer, welche chemisch gut und nicht durch faulige Zuflüsse verunreinigt sind, können daher zum Genusse zulässig gemacht werden, erstere durch Filtration, letztere durch genügenden Abschluss von oben. Wässer aber, welche Zuflüsse von Fäulnisherden erhalten, sind vom Genusse auszuschliessen oder es müssen, wenn es Wasser aus Brunnen ist, diese gründlich gereinigt und so umgebaut werden, dass Zuflüsse überhaupt nicht mehr stattfinden können.
- 5. Ein Wasser, welches mit Fäkalstoffen verunreinigt ist, wird sicher das Bakterium coli, ein solches, welches einen Zufluss von Düngerstätten erhalten hat, Spirillen, und ein solches, welches durch faulende Stoffe verunreinigt ist, sicher Proteus-Arten enthalten. Da aber die Koli-Bakterien nicht ausschliesslich auf den Darm des Menschen beschränkt sind, da Spirillen wie Proteus-Arten auch im Erdboden vorkommen, so darf aus deren Vorkommen allein nicht geschlossen werden, dass eine wirkliche Verunreinigung des Wasseraus genannten Quellen stattgefunden hat. Erst eine weitere, besonders chemische Untersuchung kann dann Gewissheit über die Art der Verunreinigung bringen (vergl. vorstehend S. 625).

Damit ferner der Brunnenschacht von den ihn umgebenden Erdschichten aus keine Infiltration erfährt, muss

- 1. der Brunnenmantel bis in die wasserführende Schicht hinein oder mindestens 6 m tief vom umgebenden Erdboden aus, wasserdicht sein;
- 2. der Brunnenmantel bis in die wasserführende Schicht wasserdicht an das umgebende Erdreich, das Aushubterrain, angeschlossen werden, so dass
- 3. nur der offene Boden des Schachtes wasserdurchlässig ist und allein als Eintrittsstelle für das Grundwasser dient.

In der Figur 216 sind M₁ Bruchsteine und M₂ Ziegelsteine; beide sollen zur Dichtung in Cement- oder Trassmörtel gelegt und der ganze Brunnenmantel innen glatt mit Cement-mörtel verputzt sein. Der Raum zwischen dem Aushubterrain und dem Brunnenmantel wird am besten mit Lehm, Letten, Thon oder selbst mit Cement oder Trass ausgestampft.

Eine weitere Forderung zur Reinhaltung eines Brunnenwassers ist die, dass der Boden des Brunnenschachtes, welcher allein die Filtration besorgt, etwa alle 2 Jahre gereinigt und von der sich dort ansammelnden Schlammschicht befreit wird.

Anhang. Um einen Anhaltspunkt für die Massnahmen zu geben, welche bei Neuanlagen oder Neubauten von Brunnen zu beachten sind, mögen bei der allgemeinen Wichtigkeit hier die hygienisch-technischen Anforderungen an einer Brunnenanlage von F. Hüppe¹) mitgeteilt werden.

Bei Anlage eines Brunnens, bei welchem der Brunnenkessel vor jeder unmittelbaren

Verunreinigung und Infektion geschützt sein soll, ist notwendig, dass:

1. die ganze Umgebung nivelliert wird, so dass alles auffallende Wasser und aller Schmutz durch natürliches Gefälle stets vom Brunnen weg und niemals zu ihm hingeführt wird (wie es die Lage des Hofpflasters St und der Steinplatten Pl' in der beigegebenen Figur wiedergeben);

Fig. 216. Ein hygienischen Anforderungen entsprechender Brunnen.

2. die wasserdichte Brunnenwand muss den Erdboden etwas überragen in Form eines mindestens 15 cm hohen Brunnenkranzes pl;

3. der Kessel oder Schacht des Brunnens muss auf dem Brunnenkranze pl durch in Cement gelegte, mit Falz zusammenstossende Steinplatten Pl oder durch gusseiserne Deckel sicher abgeschlossen sein, welche Gedecke den Brunnenkranz mit ableitendem Gefälle überragen müssen. Diese Deckplatten müssen aber zur Ermöglichung der Cirkulation der

¹⁾ Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1889, S. 15.

Aussenluft mit der Schachtluft Öffnungen L haben. Damit durch diese Öffnungen keine Verunreinigung des Kessels erfolgen kann, muss

4. das Brunnen- oder Pumphaus Br H dicht aufgesetzt werden, dessen Innenraum mit der Aussenluft durch die Ventilationsöffnung V in Verbindung steht, welche durch

ein feines Drahtgitter geschlossen ist;

5. das aus dem Brunnenauslauf Br A ausfliessende Wasser muss sicher vom Brunnen weggeführt werden. Zu diesem Zwecke muss das aus dem Ausgusse a abfliessende Wasser b direkt auf die schräg abfallenden Platten gelangen können.

Untersuchung von Schmutzwässern.

Für die grosse Anzahl von Schmutzwässern lässt sich zwar keine Anleitung zur Untersuchung geben, welche in jedem einzelnen Falle zur Richtschnur dienen könnte; denn die zu beantwortenden Fragen sind gar zu mannigfaltig und womöglich in jedem besonderen Falle verschieden. Aber es giebt wenigstens eine Art von Schmutzwässern, deren Untersuchung von einem allgemeinen Gesichtspunkte besprochen werden kann, nämlich die mit mehr oder weniger reichlichen Mengen organischer, fauliger oder fäulnisfähiger Stoffe.

Diese Art Schmutzwässer haben in landwirtschaftlicher Hinsicht ein mehrseitiges Interesse; einerseits weil auch die Abwässer der landwirtschaftlichen Nebengewerbe zu dieser Gruppe gehören, andererseits weil sie, zwar schädlich für Fischzucht, Viehtränke, Waschen, Spülen etc., doch auch wieder Vorteile für die Landwirtschaft bringen können, wenn sie z. B. zur Berieselung benutzt werden.

Die sonstigen Schmutzwässer mit vorwiegend mineralischen und in landwirtschaftlicher Hinsicht schädlichen Verunreinigungen (z. B. freien Mineralsäuren, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Rhodanammonium (Gasfabriken). Ferro-, Zink-, Kupfersulfat bezw. -nitrat, Ferrochlorid etc. etc.) bieten für den Chemiker weniger Schwierigkeit und werden im allgemeinen unter Berücksichtigung der abnormen Bestandteile wie gewöhnliches Wasser untersucht.

Die Schmutzwässer mit grösseren Mengen organischer Stoffe zeigen indes von den normalen Eigenschaften verschiedene Abweichungen, welche einer besonderen Berücksichtigung bedürfen.

Vielfach wird darüber geklagt, dass die Analysen verschiedener Chemiker gerade von dieser Art "Abwässer" erhebliche Differenzen zeigen und zu Unzuträglichkeit geführt haben. Das ist nach meinen Erfahrungen einerseits in der Art der Probenahme, andererseits in der Art der Untersuchung begründet.

I. Probenahme.

Als allgemeiner Grundsatz muss hingestellt werden, dass

a) nur die von Sachverständigen selbst entnommenen Proben für gerichtliche oder im Verwaltungswege erforderliche Untersuchungen massgebend sind,

b) die verwendeten Glasgefässe (Flaschen) und Korke absolut rein und die Proben gentigend gross sind (meistens sind 2-4 l des betreffenden Wassers erforderlich),

c) die verwendeten Glasgefüsse und Korke jedesmal mit dem betreffenden Wasser vor dem Füllen mehrmals durch- oder ausgespült werden.

Als Glasgefässe benutzt man am zweckmässigsten Weinflaschen (3-4 Stück und mehr) für jede Probe; die Weinflaschen werden in einer Kiste untergebracht, die mit gepolsterten passenden Fächern versehen sind, in welche die Flaschen aufrecht hineingestellt werden können. Die Etikette mit Bezeichnung der Probe wird am Hals der Flasche auf-

geklebt, so dass sie auf dem Transport durch die Polsterung nicht Ermangelung von solchen gepolsterten Packkisten können auch Stre:

Probenahme eines Schmutzwassers selb:

Die entnommene Probe muss einem richtigen Durchsel Schmutzwassers entsprechen. Der Sachverständige hat daher zu vergewissern:

- 1. Ob das Schmutz- oder Abwasser den ganzen Tag selben Beschaffenheit abfliesst.
- In diesem Falle kann die Probe zu einer beliebigen Zei: werden.
- 2. Ob das Schmutzwasser zwar beständig, aber aschaffenheit abfliesst.

Um in solchen Fällen gute Mittelproben zu erhalten, ist er von Zeit zu Zeit (alle 15 Minuten während etwa 2 Stunden und denen Tageszeiten) eine Weinflasche voll zu füllen, die Einzelprosprechend grosse Flasche zusammenzugiessen und das Gemisch zur oder von Zeit zu Zeit mit einem Schöpfgefäss Proben in ein grösenigtes, mit dem Abwasser nachgespültes Fass zu geben, den Gesamnahme gehörig durchzumischen und hiervon Probe für die Untersu-

3. Ob ein Schmutzwasser nur während einer gewii oder bei Nacht oder stossweise abfliesst.

In diessem Falle ist die Probe zu der Zeit zu entnehmen, abgelassen wird. Event. muss sich der Sachverständige sogar bei des Angeschuldigten Gewissheit verschaffen; ist letzteres bei weiteimmer möglich, so kann der Sachverständige unter Umständen einen ziehen und diesen mit genauen Unterweisungen versehen.

Es ist aber darauf hinzuwirken, dass die Schmutzwässer werden.

4. Wenn es sich darum handelt, gleichzeitig die Wirkung verfahrens (sei es Berieselung oder chemische Fällung mit mecha: zustellen, so ist zu berücksichtigen, dass das abfliessende gereinigte einfliessenden Wasser entsprechen muss.

Hat man z. B. die Durchschnittsprobe für das ungereinigte von 8-10 Uhr vormittags geschöpft und gebraucht das Wasser z. Reinigungsanlage (sei es Rieselfläche oder Klärvorrichtung) zu durcht mit der Probenahme des gereinigten Wassers 3 Stunden nach An nahme des ungereinigten Wassers, also erst um 11 Uhr, und setzt falls alle 10 Minuten gleichgrosse Einzelproben schöpft, bis 1 Uhr

Probenahme aus dem Fluss- bezw. Fischereiv

Es genügt nicht, in einem fraglichen Abwasser allein schädl gewiesen zu haben, es ist meistens auch der direkte Beweis zu erl bezw. Fischereiwasser durch Aufnahme des Abwassers eine schädli nimmt.

Zu dem Zweck sind Proben zu entnehmen:

- 1. Oberhalb der Einmündungsstelle und zwar thunlich nicht so nahe, dass infolge Rückstaues bereits eine teilweise Ver treffenden Abwasser stattgefunden hat.
- 2. Unterhalb der Einmtudungsstelle und zwar so we vollständige und gleichmässige Vermischung des Abwassers mit stattgefunden hat.

Krümmungen im Flusslaufe, Stauvorrichtungen, Strauchwerk die Durchmischung. Bei kleineren Bächen kann man auch du Strauchwerk die Durchmischung befördern.

Bei einem grösseren Fluss in einem flachen Flussbett ohne diese Verhältnisse mit geringer Stromgeschwindigkeit kann das Abwasser mit dem Flusswasser oft meilenweit fliessen, ohne dass sich beide völlig durchgemischt haben

Auf alle Fälle empfiehlt es sich:

- a) Proben von den beiden Seiten und aus der Mitte des Flusslaufs;
- b) wo möglich an der Oberfläche und tiefer unten von den 3 Stellen in folgender Weise zu entnehmen:

Entweder man bindet eine Flasche an eine Stange, hält diese an die betreffende Stelle und lässt sie sich direkt füllen oder man wirft ein au einer Kotte befestigtes unten in einem Doppelboden mit Blei beschwertes Schöpfgefäss von Zinkblech — oder besser von emailliertem Eisenblech besonders bei zink- und säurehaltigen Wässern — von nebenstehender Form (Fig. 217) in die he-

Schöpfgefäss von Zinkblech — oder besser von emailiertem Eisenblech besonders bei zink- und säurehaltigen Wässern — von nebenstehender Form (Fig. 217) in die betreffende Stelle des Flusslaufs, lässt dieses sich füllen und giesst den Inhalt in eine Flasche um, nachdem man diese wie das Schöpfgefäss stets vorher mit Wasser von der betreffenden Stelle des Flusswassers umgespült hat.

Ist eine Brücke oder Steg vorhanden, so bewirkt man am bequemsten die Probenahme von diesen herab; in anderen Fällen, bei breiten Flusswässern muss man einen Kahn zu Hilfe nehmen, und von diesem aus die Proben wo möglich an 5 verschiedenen Stellen in derselben Breitfläche entnehmen.

Je mehr Einzelproben in der Breite und Tiefe an derselben Flussstelle entnommen werden können, desto besser und zuverlässiger werden die Resultate. Die Einzelproben werden später in einem grösseren Glasgefäss mit einander gut durchgemischt und von der Mischung Teilproben zur Untersuchung verwendet.

3. Bei der Probeentnahme unterhalb der Einflussstelle des fraglichen Abwassers hat man darauf zu achten, ob der Fluss zwischen dieser Einflussstelle und der Probeentnahmestelle noch andere Abwässer oder Nebenflüsse aufnimmt.

Man hat dann von jedem Zufluss unterhalb vorschriftsmässige Proben zu entnehmen und auf schädliche Bestandteile zu untersuchen.

4. Bei stillstehenden Gewässern, bei Teichen und Seen mit gar keinem oder nur geringem Wasserabfluss kann man unter Umständen die Grösse der Verunreinigung auch aus der Beschaffenheit und Menge des verunreinigenden Zuflusses ebenso sieher ermessen, als durch eine chemische Untersuchung des be-

treffenden Gewässers. Jedenfalls muss in letzterem Falle eine verteilte Probenahme an verschiedenen Stellen und aus verschiedenen Tiefen noch mehr beobachtet werden, als bei

einem fliessenden Gewässer.

5. Bei einem fliessenden Gewässer mit vielen rasch wechselnden Zuflüssen von Abwässern und mit vielen Nebenflüssen, kann man unter Umständen die Grösse der Verunreinigung durch ein fragliches Abwasser auch dadurch finden, dass man neben der jedesmaligen Zusammensetzung die Menge des Wassers sowohl des Flusses, wie der einzelnen Zuflüsse bestimmt und hieraus die Grösse der Verunreinigung bei Niedrig-, Mittel-und Hochwasser berechnet.

Die Wassermengen könneu in vereinzelten Fällen dadurch ermittelt werden, dass man einen freien Überfall, über welchen sämtliches Wasser abfliesst, schafft und dasselbe

Fig. 217. Schöpfgeffice für Entnahme von Wasser aus Flüssen etc. in einem untergestellten, ausgemessenen Gefäss auffängt, oder indem man Breite und Tiefe der Wasserschicht des senkrechten Überfalles misst und die Menge nach der Formel berechnet:

$$Q = Q_1 + Q_2$$

$$Q = b^2/3 \mu V 2 \overline{g} [(h + k)^3/2 k^3/2] + \mu b h_1 V 2 \overline{g} (h + k)^1/2,$$
Rejhung Kaffeint van 0.5 0.08

worin μ = Reibungs-Koëficient von 0,5—0,8, b = Breite des Überfalles.

oder

V2g = Fallgeschwindigkeit nach der ersten Sekunde,

h = Höhe des vollkommenen Überfalles oder Differenz zwischen ruhigem Oberund Unterwasser.

h₁ = Höhe des unvollkommenen Teiles des Überfalles,

k = Geschwindigkeitshöhe, beziehungsweise die der ankommenden Geschwindigkeit entsprechende Druckhöhe bedeutet.

Wenn der Überfall ein vollkommener ist, oder wenn Unterwasser niedriger steht als die Wehrkurve, dann geht der 2. Teil der Gleichung Q_2 in Q über und es bleibt dann nur der erste Teil der Formel Q_1 .

Bei grösseren Wasserläufen berechnet man die Menge des Wassers mit Hilfe des Woltman'schen Flügels.

Es empfiehlt sich, die Wassermengen thunlichst stets von einem Hydrotechniker feststellen zu lassen.

- 6. Unter Umständen besonders bei Verunreinigungen durch Metallverbindungen giebt der Schlamm oder der auf Steinen oder Pflanzen haftende Überzug Aufschluss über die Ursache und Quelle der Schädigung.
- 7. In anderen Fällen können die beschädigten Pflanzen oder Bäume oder die verendeten Fische den Beweis der schädigenden Ursache erbringen.
- 8. Wiederum in anderen Fällen ist die Fauna und Flora der Gewässer in Betracht zu ziehen (vergl. weiter unten S. 663).

II. Chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung soll nur auf die Beschaffenheit und alle die Bestandteile gerichtet werden, welche für die jedesmal zu beantwortende Frage in Betracht kommen.

Vorprüfungen an Ort und Stelle. Die Vorprüfungen sind an Ort und Stelle der Probenahme auszuführen. Als solche sind zu beobachten:

1. Das äussere Ansehen des Wassers, ob hell und klar oder ob gefärbt und wie getrübt, ob weiss, dunkel, schwarz etc. getrübt?

Es ist ein einheitliches Mass für einen Ausdruck der trüben Beschaffenheit anzustreben.

Man darf sich aber nicht von dem blossen Aussehen für die Beurteilung der Frage der Reinheit oder Unreinheit leiten lassen. Ein hell und klar aussehendes Wasser kann unter Umständen von schädlicherer Beschaffenheit sein, als ein trübe aussehendes Wasser Auch kann ein an sich klares Wasser in einem schwarz-schlammigen Flussbett schmutzig erscheinen. Die Frage der Schädlichkeit der trüben Beschaffenheit eines Wassers hängt ganz von der Art der Schwebestoffe und davon ab, ob die trübe Beschaffenheit derart ist, dass durch sie infolge Lichtabhaltung die Flora und damit auch die Fauna bezw. Fischzucht geschädigt wird.

- 2. Der Geruch; ob nach Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Rüben, Hefenwasser etc. Zur sicheren Erkennung des Schwefelwasserstoffs hält man einen mit Bleiessig oder mit einer alkalischen Bleiessiglösung getränkten Streifen Papier in die Flasche und lässt event. einige Zeit unter Bedecken der Flasche darin hängen. Ebenso kann zum weiteren qualitativen Nachweis von Ammoniak Nessler'sches Reagens dienen, welches zu dem alkalisch gemachten filtrierten Wasser zugesetzt wird.
- 3. Die Reaktion. Dieselbe ist mittelst empfindlichen Lackmuspapiers festzustellen, welches direkt in das fliessende Wasser gehalten wird.

- 4. Die Temperatur. Dieselbe ist mittelst eines empfindlichen Thermometers mit Celsius-Graden zu ermitteln und das Thermometer so lange in das fliessende Wasser zu halten, bis der Stand des Quecksilbers konstant ist.
- 5. Die freien Gase und flüchtigen Säuren. Ist es von Belang, in einem Wasser die Menge der freien Gase und flüchtigen Säuren, wie Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chlor, Salzsäure etc. quantitativ zu bestimmen, so müssen dieselben entweder an Ort und Stelle bestimmt, oder doch so gebunden werden, dass dieselben auf dem Transport keine Veränderungen mehr erleiden. So kann Sauerstoff nach der Methode von Winkler, Kohlensäure durch Zusatz von kohlensäurefreiem Kalkwaser, Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Kadmiumchlorür oder arsenigsaurem Natrium und Alkali, Salzsäure durch Silberlösung etc. gebunden und die weitere chemische Untersuchung im Laboratorium ausgeführt werden.
- 6. Salpetrige Säure. Die salpetrige Säure muss ebenfalls, wenn sie besonder in Betracht kommt, an Ort und Stelle bestimmt werden.

In den meisten Fällen genügt eine qualitative Prüfung in dem event. filtrierten Wasser mittelst Jodkalium, etwas frischem Stärkewasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder mit Metaphenylendiamin (vergl. S. 610).

7. Die bakteriologische Untersuchung. Dieselbe muss an Ort und Stelle in Petri'schen Schalen angestellt werden; die einzelnen Arten von Bakterien auf den Nährplatten werden später im Laboratorium in tiblicher Weise ermittelt. Unter Umständen können auch grössere Proben des betreffenden Wassers in besonders gereinigten und sterilisierten Glasflaschen entnommen, müssen dann aber sorgfältigst in Eis verpackt werden, um sie im Laboratorium weiter untersuchen zu können (vergl. S. 603 u. 636).

Die chemische Untersuchung im Laboratorium.

Bei der eigentlichen chemischen Untersuchung im Laboratorium sind vorab folgende Punkte zu beobachten:

a) Die chemische Untersuchung muss thunlichst gleich nach der Probenahme erfolgen; event. ist anzugeben, wann nach der Probenahme die Untersuchung vorgenommen ist.

Die Abwässer dieser Art, mit viel organischen Stoffen, zersetzen sich nämlich selbst in gut verschlossenen Flaschen, besonders im Sommer, ungemein schnell, indem einerseits organische Stoffe gasifiziert, andererseits suspendierte organische Stoffe in Lösung gebracht werden.

Man wird daher, je nach der Zeit, welche seit der Probenahme bis zur Untersuchung verflossen ist, bald mehr, bald weniger an gelösten bezw. suspendierten organischen Stoffen finden.

- b) Die von demselben Wasser bezw. von derselben Stelle entnommenen Einzelproben sind in eine grössere reine Flasche umzufüllen, durch zumischen und hiervon Teilproben nach jedesmaligem Durchmischen zu entnehmen.
- c) Die vorhin aufgeführten Vorprüfungen No. 1—6 sind thunlichst alle zu wiederholen bezw. zu kontrollieren.

Was den Geruch anbelangt, so tritt derselbe häufig erst durch Erwärmen auf 40 bis 500 oder durch Umschwenken einer kleinen Probe in einem Becherglase hervor.

- d) Unter Umständen empfichlt sich ferner die Farbe des filtrierten Wassers und deren Veränderlichkeit besonders zu verfolgen, sowie ob das Wasser klar filtrierbar ist, ob und innerhalb welcher Zeit die Schwebestoffe sich absetzen.
- e) Die Untersuchung muss nach vollständig gleichen, von den betreffenden Chemikern jedesmal vorher vereinbarten Methoden erfolgen. Die Vereinbarung muss sich vorwiegend auf die Art der Bestimmung der suspendierten und gelösten Stoffe, Länge des Trocknens der Rückstände, Bestimmung der organischen Substauz, des organischen und Ammoniak-Stickstoffs, Schwefelwasserstoffs etc. erstrecken.

Hierbei sei noch besonders betont, dass man bei Bestimmung der organischen Stoffe durch Chamäleon nicht nur je nach dem Verdünnungsgrad, sondern auch nach der Menge des ursprünglich zugesetzten Chamäleons in saurer und alkalischer Lösung sehr verschiedene Resultate erhält.

1. Bestimmung der suspendierten und gelösten organischen und unorganischen Stoffe.

Die Schwebestoffe bezw. das schmutzige Aussehen eines Wassers werden meistens für schädlicher angesehen, als sie in Wirklichkeit sind. Es empfiehlt sich daher, deren Art genau durch eine Untersuchung festzustellen.

a) Eine Menge von 250--1000 ccm (je nach dem Gehalt an Schwebestoffen) wird durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, das Filter 2 mal mit wenig destilliertem Wasser nachgewaschen, darauf bei 100--105 getrocknet, gewogen und eingeäschert. Die Asche minus Filterasche giebt die Menge der suspendierten Mineralstoffe, Gesamtrückstand minus Gesamtasche die Menge der suspendierten organischen Stoffe.

Sollen die suspendierten mineralischen Bestandteile näher untersucht werden, so löst man den Ascherückstand in Salzsäure (oder Salpetersäure zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode) und verfährt wie sonst.

Das Gesamtfiltrat einschl. Waschwasser oder ein aliquoter Teil desselben wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft, 2 Stunden bei 100–105° im Trockenschrank nachgetrocknet und gewogen. Darauf wird der Rückstand — event. mit Hilfe von Sauerstoffgas (S. 187) — geglüht, bis alle Kohle verbrannt ist, mit Ammoniumkarbonatlösung angefeuchtet, getrocknet, schwach erhitzt und wieder gewogen. Letzteres Gewicht giebt die Menge der gelösten Mineralstoffe, ersteres Gewicht minus letzterem die Menge der organischen Stoffe, d. h. richtiger des Glühverlustes; denn dieser besteht auch zum Teil aus Ammonsalzen und chemisch gebundenem Wasser, welches durch Trocknen bei 100—105° nicht fortgeht. Bei Gegenwart von viel Gips, Chloriden ist die letztere Menge sogar sehr erheblich, so dass der Glühverlust keinen Massstab für die Menge der organischen Stoffe abgeben kann.

b) Vorstehendes Verfahren zur Bestimmung der Schwebestoffe ist aber unter Umständen langwierig und nicht genau, wenn, wie häufig, die betreffenden Schmutzwässer schlecht filtrieren; denn dann erfährt das Wasser schon während der Filtration eine Veränderung, welche das Resultat beeinträchtigt.

Man kann daher auch in der Weise verfahren, dass man einen Teil des gut durchgeschüttelten Wassers durch ein trocknes Faltenfilter filtriert und je 250 ccm des unfiltrierten und filtrierten Wassers auf dem Wasserbade eintrocknet, 2 Stunden bei 100—105° trocknet, wägt, den gewogenen Rückstand bis zum Weissbrennen glüht, mit Ammoniumkarbonat durchfeuchtet, eintrocknet, zum Verjagen des Ammoniumkarbonats schwach erhitzt und wieder wägt. Die Differenz der Glühverluste des unfiltrierten und filtrierten Wassers giebt die Menge der suspendierten organischen Stoffe, sowie die Differenz der Glührückstände des unfiltrierten und filtrierten Wassers die Menge der suspendierten unorganischen Stoffe. Falls ein, freien Kalk enthaltendes, gereinigtes Abwasser vorliegt, so leitet man erst überschüssige Kohlensäure ein und verfährt wie sonst; die dem freien Kalk entsprechende Menge Kohlensäure bringt man vom Gesamtrückstand in Abzug.

2. Alkalinität.

Zur Bestimmung der durch freien Kalk, Ammoniak etc. bedingten Alkalinität titriert man 200 ccm mit $^{1}\!/_{10}$ Normalschwefelsäure unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator, indem man dieselbe auf CaO in mg pro 1 l ausdrückt.

3. Die freien Säuren.

Die freien Säuren lassen sich unter Anwendung von Lackmus-Tinktur nur dann mit titrierter Alkalilauge bestimmen, wenn das Wasser als Basen nur Alkalien und alkalische Erden enthält. Sind auch Metalloxyde, z. B. von Eisen, Zink, Kupfer

vorhanden, so lässt sich die Menge der freien Säuren nur dadurch feststellen, dass man die Gesamtmenge der Säuren und der Basen bestimmt, auf Salze umrechnet und den verbleibenden Rest als freie Säuren annimmt. Hierbei nimmt man diejenige Säure als ungebunden an, die nach der Natur des Abwassers als im Überschuss vorhanden anzunehmen ist.

4. Verbrauch an Chamäleon bezw. Oxydierbarkeit.

Die durch übermangansaures Kalium zu oxydierenden Stoffe werden stets in dem filtrierten Wasser bestimmt. Dabei ist, wenn gereinigtes und ungereinigtes Wasser vergleichend untersucht werden sollen, die Verdünnung so zu wählen, dass zu dem gleichen Volumen verdünnten Wassers annähernd eine gleiche Anzahl ccm ¹/₁₀₀ Chamäleonlösung verwendet wird.

Man verdünnt also entweder 25, 50 oder 100 ccm des filtrierten Abwassers auf 1000 ccm und nimmt hiervon entweder 25 oder 50 ccm etc., so dass die Flüssigkeit beim Kochen mit 20 ccm ¹/₁₀₀ Chamäleonlösung noch gerötet bleibt. Die Oxydation wird in alkalischer und saurer Lösung vorgenommen (vergl. S. 606). Aus der verbrauchten Menge Chamäleon wird, da hier aus ser organischen Stoffen auch Schwefelverbindungen oxydiert werden, die zur Oxydation erforderliche Menge Sauerstoff berechnet.

 $1 \text{ ccm}^{-1}/_{100} \text{ Chamäleon} = 0,00008 \text{ mg Sauerston}^{\text{fig.}}$

5. Oxydation des organischen Kohlenstoffs mit Chromsäure nach Degener. 1)

Diese bezieht sich auf die beim Eindampfen des Wassers nicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen, giebt daher nicht allen organischen Kohlenstoff, weil ein grosser Teil der organischen Stoffe beim Eindunsten des Wassers sich vern

Je nach dem Gehalt des Wassers an organischen Stoffen werden 100 bis 1000 ccm des filtrierten Wassers auf 20—30 ccm eingedunstet, indem der stand vorhandene freie Kalk vorher an Kohlensäure gebunden wird. Den Rückst erwärmt vorsichtig unter Umschwenken. Alsdann wird die Luft in dem Kolben mehrere Male zur gänzlichen Entfernung der Kohlensäure ausgesaugt, das Gaerkalten gelassen und mit etwa 10 g gepulvertem, saurem chromsauren Kaliut oder 5 g Chromsäure versetzt.

Man verschliesst den Kolben in derselben Weise wie bei Boden (S. 15) mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen, durch dessen eine Öffnung ein Trichterrohr bis auf den Boden der Flasche geht, dessen andere Öffnung ein Gasableitungsrohr führt, welches zunächst mit 2 U-förmigen Chlorcalciumröhren und daran anschliessend mit einem Kaliapparat in Verbindung steht. Nach Herstellung des Verschlusses setzt man durch das Trichterrohr ein Gemisch von 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser zu, schliesst den Hahn des Trichterrohrs und erwärmt 2—3 Stunden bei 40—50°, d. h. so lange, bis die Entwickelung sehr kleiner Gasblasen aufgehört hat und die Oberfläche der dunkelgrünen bis grüngelben Flüssigkeit spiegelglatt erscheint. Darauf erwärmt man etwa 20 Minuten auf 90—95°. zuletzt einige Minuten zum Sieden und leitet weiter etwa 15 Minuten kohlensäurefreie Luft durch. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates giebt die Menge der aus organischen Stoffen gebildeten Kohlensäure und diese mit 0.2777 multipliziert den organisch gebundenen Kohlenstoff.

¹⁾ Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie d. deutsch. Reiches 1882, S. 59.

6. Schwefelwasserstoff.

Eine genaue Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in den an organischen Stoffen reichen Abwässern ist kaum möglich. Annähernd erfährt man denselben dadurch, dass man zunächst etwas Stärkekleister zu etwa 200 ccm Wasser setzt und nun so lange titrierte Jodlösung hinzufügt, bis Bläuung eintritt. Hierdurch erfährt man annähernd die erforderliche Menge Jodlösung. Jetzt giebt man diese auf einmal in einen Kolben, setzt rasch 200 ccm des Wassers zu, schüttelt durch, setzt Stärkelösung zu und lässt noch so zuel Jodlösung zufliessen, bis eben Blaufärbung eintritt. Auf diese Weise verrandet man eine teilweise Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs während des Tilberens.

Darstellung der Jodlösung: Gett g gereinigtes Jod werden schuell abgewogen und mit Hilfe von 9 g jodsäurefreiem dkalium 1) in 200 ccm Wasser gelöst; man giebt sodann die Lösung in einen 1/2 l-Kottan mit Glasstöpsel, füllt bis zur Marke auf und mischt. 100 ccm dieser 1/10 Normatikung werden (in einem Literkolben mit Glasstöpsel) auf 1000 ccm verdünnt und kaztere (1/100 Normallösung) zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in dem Wasser kinutzt. 1 ccm dieser Jodlösung ist = 0,0012654 g Jod = 0,00017 g Schwefelwasserstoff.

Zur Prüfus, des Jodtiters kann man 2,476 g reinstes unterschwefligsaures Natrium zu 1 lösen, and diese Lösung nach Zusatz von Stärkelösung gegen die Jodlösung titrieren. 20 ccm der Natriumsalzlösung müssen im Falle der Richtigkeit des Titers — und der Reinheit des Natriumsalzes — genau durch 20 ccm der Jodlösung eben blau gefärbt wirden. (Zur genauen Feststellung des Jodgehaltes vergl. Fresenius: Quantitative Anglyse, 6. Aufl., S. 489.) Oder man stellt mit Kaliumbichromat ein (vergl. S. 394).

Stärkelösung: 1 Teil reinste Stärke werden mit 100 Teilen kalten Wassers nach und nich angerührt und unter stetem Umrühren zum Kochen erhitzt. Dann lässt man erkalten und giesst die Flüssigkeit von einem etwaigen Bodensatz ab (vergl. unter Lössingen No. 24 am Schluss). Man kann sich aber auch der nach Zulkowski dargestellten Stärkelösung bedienen (vergl. S. 345 Anmerkung).

Wenn die Titration der Abwässer wegen starker Färbung etc. mit Jodlösung licht möglich ist, so kann man auch mit ammoniakalischer Silberlösung versetzen, das ausgeschiedene Schwefelsilber filtrieren, in Salpetersäure lösen, wieder als Chlorsilber fällen und wägen. 1 Teil Ag Cl = 0,1164 g Schwefelwasserstoff.

Aber auch diese Methode ist nicht genau, weil die organische Substanz in diesen Wässern leicht Silberlösung reduziert.

Unter Umständen (bei schwachem Gehalt) kann man die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs auch kolorimetrisch ausführen, indem man zu etwa 100 ccm Wasser 1 ccm Nitroprussidnatrium (2 g dieses Salzes pro 1 l Wasser) setzt und die entstehende Violettfärbung mit einer Skala vergleicht, welche man sich aus je 2 ccm Natronlauge (1:2), 1 ccm Nitroprussidnatriumlösung und x ccm eines Schwefelwasserstoffwassers von genau bestimmtem Gehalt und durch Verdünnen des Ganzen bis zu 100 ccm hergestellt hat.

7. Ammoniak.

Je nach dem Gehalt werden 250, 500 oder 1000 ccm des filtrierten Wassers in einer geräumigen Retorte mit gebrannter Magnesia versetzt, am vorgelegten Kühler entsprechend lange destilliert, indem das Destillat in einer Vorlage mit titrierter Schwefelsäure aufgefangen und letztere zurücktitriert wird. Bei der

¹⁾ Man prüft dasselbe auf Jodsäure dadurch, dass man eine mit Stärke versetzte Lösung mit etwas Salzsäure vermischt. Ist Jodsäure vorhanden, so wird Jod ausgeschieden und die Flüssigkeit blau. Wenn letztere ungefärbt bleibt, so ist das Jodkalium verwendbar.

leichten Zersetzbarkeit der N-haltigen Verbindungen dieser Art Abwässer wird leicht zu viel Ammoniak erhalten.

8. Suspendierter und gelöster organischer Stickstoff und Ammoniak.

Je 200 ccm des gut durchgemischten unfiltrierten und des durch ein trocknes Filter filtrierten Abwassers — bei geringhaltigen Wässern 500 ccm, bei gehaltreicheren 100 ccm — werden behufs Zerstörung der Salpetersäure mit etwas saurem schwefligsauren Natrium, Eisenchlorid und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, in Hoffmeister schen Glasschälchen unter Zusatz von etwas Gips zur Trockne verdampft, der trockne Rückstand samt Glasschälchen zerdrückt, verlustlos in einen Kolben gebracht und nach Kjeldahl (S. 132) verbranut.

Das Eindampfen der angegebenen Wassermengen unter vorstehenden Zusätzen mit Ausnahme von Gyps — kann aber auch recht gut direkt in dem Glaskolben von 500—600 ccm Inhalt geschehen; wenn die Flüssigkeit bis auf etwa 10 bis 20 ccm im Kolben eingedunstet ist, werden 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und wird, wie S. 133 angegeben, weiter verfahren.

Die Differenz zwischen dem Stickstoffgehalt des unfiltrierten und filtrierten Wassers giebt die Menge des in suspendierter Form vorhandenen Stickstoffs.

Es ist hier besonders darauf zu achten, dass die verwendeten Reagentien (Schwefelsäure etc.) frei von Stickstoffverbindungen, z. B. frei von Salpetersäure sind.

9. Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffs (bezw. des sogenannten Albuminoïd-Ammoniaks).

Die Menge dieses Stickstoffs kann aus der Differenz des Gesamt- und Ammoniakstickstoffs erschlossen werden.

Soll dieselbe noch besonders bestimmt werden, so wendet man am zweckmässigsten die Methode von Wanklyn, Chapmann und Smith an, welche derin besteht, dass man je nach der vorhandenen Menge Stickstoff 1—2 l Wasser ent unter Zusatz von einigen ccm Natriumkarbonatlösung längere Zeit in einer geräumigen Retorte mit vorgelegtem, schräg aufstehendem Kühler, wie bei der Ammoniak bestimmung, kocht, um alles präformierte Ammoniak auszutreiben, welches in einer Vorlage aufgefangen wird. Nach dem Erkalten setzt man 100 ccm einer Lösung zu, welche 200 g Kalihydrat und 8 g Kaliumpermanganat im Liter enthält, und kocht wieder mehrere Stunden; das entwickelte Ammoniak wird in einer neuen. mit dem Kühler verbundenen Vorlage aufgefangen und wie üblich bestimmt.

10. Salpetersäure.

Falls eine Bestimmung der Salpetersäure erforderlich ist, verdampft man 11 unter Zusatz von etwas Kalilauge und zuletzt von etwas Kaliumpermanganat bis auf etwa 50 ccm und bestimmt darin die Salpetersäure wie in gewöhnlichem Wasser (S. 138).

11. Salpetrige Säure.

Vergl. unter "Trinkwasser" (S. 610).

Zur annähernden quantitativen Bestimmung, die hier sehr schwierig ist, destilliert man etwa 500 ccm des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers im Kohlensäurestrome und prüft das Destillat nach S. 611.

12. Eiweiss-Verbindungen, Zucker, Stärke etc.

Die Abwässer werden event, nach Sättigen mit Kohlensäure bei kalkhaltigen Wässern auf ein geringes Volumen eingedunstet, wenn Schwefelwasserstoff zugegen, hiervon durch Bleiessig befreit und bei 60° mit dem Millon'schen Reagens¹) (eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche salpetrige Säure enthält) versetzt. Wenn Eiweissstoffe zugegen, wird die Lösung rosenrot. Oder man erkennt die Eiweissstoffe an der Violettfärbung nach der Biuret-Reaktion (Zusatz von Natronlauge und einem oder einigen Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung).

Die Prüfung der Abwässer auf Zucker, Stärke, Hefe etc. erfolgt nach entsprechender Konzentration — bezw. bei Stärke und Hefe nach dem Centrifugieren — in bekannter Weise mit Fehling'scher Lösung bezw. mikroskopisch etc.

13. Gebundenes Chlor.

100 ccm des filtrierten Wassers — bei hohem Gehalt entsprechend weniger — werden zum Kochen erhitzt, ein oder mehrere Körnchen Kaliumpermanganat hinzugesetzt und so lange gekocht, bis die Flüssigkeit vollständig hell und klar geworden ist und die Manganoxyde sich flockig abgeschieden haben. Hat man etwas zu viel Kaliumpermanganat zugesetzt, so dass die Flüssigkeit rot gefärbt bleibt, so fügt man einen oder einige Tropfen absoluten Alkohol zu, bis Entfärbung eintritt. Dann wird filtriert, ausgewaschen und das wasserhelle Filtrat wie üblich mit $^{1}/_{10}$ Normalsilberlösung titriert.

Sollte man zur Zerstörung der organischen Stoffe viel Kaliumpermanganat verbraucht haben und das Filtrat eine ausgeprägte alkalische Reaktion besitzen, so neutralisiert man entweder vor der Titration mit Salpetersäure oder Essigsäure, oder man säuert mit Salpetersäure an und bestimmt das Chlor gewichtsanalytisch durch Fällen mit Silberlösung oder titrimetrisch nach Volhard.

14. Freies Chlor.

Man verwendet je nach dem Gehalt 100—500 ccm des zu prüfenden Wassers, versetzt mit 1 g reinstem Jodkalium sowie mit genügender Salzsäure und titriert das freigewordene Jod durch $^{1}/_{10}$ Normalthiosulfatlösung (24,8 g in 1 l Wasser), indem man zunächst letztere bis zur schwachen Gelbfärbung zufliessen lässt, dann frische, kalte Stärkelösung (1 g auf 100 ccm Wasser) zusetzt und bis zur Entfärbung zu Ende titriert. 1 ccm Normalthiosulfatlösung = 0,00354 g Chlor.

Die Methode ist nicht ganz fehlerfrei, liefert aber für Abwässer genügend richtige Resultate.

Unter Umständen kann statt der Thiosulfatlösung auch $^{1}/_{10}$ Normalarsenlösung (4,950 g, reine arsenige Säure in 200 ccm Wasser mit 10 g Natriumbikarbonat gelöst und auf 1 l verdünnt) angewendet werden, indem man das Ende der Reaktion nach der Tüpfelmethode auf Jodkaliumstärkepapier (getränkt mit einer filtrierten Lösung von 1 g Stärke in 100 ccm gekochtem Wasser und Zusatz von 0,1 g Jodkalium) feststellt. Auch hier ist 1 ccm Arsenlösung = 0,00354 g Cl = 0,0127 g Jod.

15. Sonstige Mineralstoffe.

Die sonstigen Mineralstoffe (Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Schwefelsäure) werden in den geglühten Abdampfrückständen wie üblich bestimmt.

¹) Dasselbe wird wie folgt bereitet: 1 Teil Quecksilber wird in 2 Teilen Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht gelöst, erst in der Kälte, zuletzt in der Wärme. Nach vollständiger Lösung fügt man auf 1 Volumen Lösung 2 Volumen Wasser zu, lässt einige Stunden absetzen und bewahrt die abgegossene klare Flüssigkeit in mit Glasstöpsel versehenen Fläschehen auf.

Für die Bestimmung von selteneren Bestandteilen, z.B. Zink, Kupfer etc. sind durchweg entsprechend grössere Mengen Wasser unter Zusatz von geeigneten Säuren etc. vorher einzudampfen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure verdampft man eine grössere Menge Wasser ($\frac{1}{2}$ ---2 l je nach Gehalt) in Platinschalen zur Trockne, glüht, schmilzt mit Soda und Salpeter (S. 154, No. 2 oben), löst in Salpetersäure, fällt mit molybdänsaurem Ammon und verfährt wie sonst nach S. 140.

16. Prüfung auf Haltbarkeit bezw. Gärversuche mit den Abwässern.

Seitens der Behörden wird vielfach vorgeschrieben und als eine genügende Bedingung eines Reinigungsverfahrens angesehen, dass sich das betreffende Wasser 5, 10 oder mehr Tage klar hält und nicht in Fäulnis übergeht oder dass es in einer Tiefe von etwa $^{1}/_{2}$ m durchsichtig erscheint etc. Diese Anforderungen sind recht ungenau und erfüllen nicht ihren Zweck.

Bei den mit Chemikalien besonders unter Mitanwendung von Kalk gereinigten Abwässern lässt sich sehr leicht durch überschüssigen Zusatz von Kalk erreichen. dass sie hell und klar aussehen und sich in gut verschlossenen Flaschen wochenlang klar halten, ohne Bakterien und Fäulnis aufkommen zu lassen. Der überschüssige freie Kalk verhindert eben die Bildung bezw. Entwicklung der Fäulnisbakterien etc. Lässt man aber die gereinigten, überschüssigen freien Kalk enthaltenden Abwässer in offenen Gefässen tage- und wochenlang stehen, so bildet sich zwar allmählich eine weissliche Trübung bezw. ein Bodensatz von sich ausscheidendem unlöslichen kohlensauren Calcium (mit mehr oder weniger organischen Stoffen), oder das kohlensaure Calcium löst sich unter Umständen bei hinreichender Kohlensäurebildung wieder auf und das Abwasser enthält wieder zahlreiche Bakterien. ohne dass Fäulnisgeruch auftritt. Hier haben die Fäulnisbakterien mit der allmählichen Abstumpfung des freien Kalkes durch Kohlensäure sich wieder eingestellt und eine mehr oder weniger vollständige Zersetzung und Gasifizierung der gelösten organischen Stoffe zur Folge gehabt, ohne dass sich diese Zersetzung äusserlich dem blossen Auge oder dem Geruchssinn zu erkennen giebt. Auch ein an sich fauliges, stark nach Schwefelwasserstoff oder Ammoniak riechendes Schmutzwasser verliert beim Aufbewahren in offenen Gefässen infolge Selbstreinigung durch die Thätigkeit der Mikroorganismen unter Hinzutritt des Luftsauerstoffs äusserlich seine Fäulnisbeschaffenheit, wird geruchlos und sogar mehr oder weniger farblos. d. h. nicht schmutzig aussehend.

Eine derartige Vorschrift hat daher wenig praktischen Wert. Es lässt sich aus dem Verhalten des gereinigten Abwassers beim Aufbewahren in verschlossenen oder offenen Gefässen kein sicherer Schluss ziehen, wie sich dasselbe unverdünnt oder verdünnt in der Natur, d. h. in einem Bach- oder Flusswasser verhalten wird. Denn wenn der im Überschuss vorhandene freie Kalk durch die in den natürlichen fliessenden Wässern stets vorhandene freie oder Bicarbonat-Kohlensäure abgestumpft ist, so stellen sich die überall vorhandenen Fäulnisbakterien schnell und zahlreich wieder ein, und wenn die Entwicklung derselben bei wärmeren Temperaturen eine gesteigerte oder die Menge und die Stromgeschwindigkeit des betreffenden Bachwassers eine verhältnismässig geringe ist, so dass es an genügendem Sauerstoff fehlt, so kann recht wohl einerseits wieder Schlammbildung, andererseits Fäulnis mit üblen Gerüchen in dem Wasser auftreten.

Nichtsdestoweniger ist es unter Umständen von Belang, die Haltbarkeit der ungereinigten und gereinigten Abwässer im natürlichen oder verdünnten Zustande

(1:5 oder 1:10) durch Aufbewahren in offenen und verschlossenen Gefässen zu ermitteln bezw. zu verfolgen, innerhalb welcher Zeit sich die vorhandenen organischen Stoffe zersetzen und verschwinden. Man verfährt alsdann wie folgt:

- a) Je 2 Flaschen mit ¹/₉—1 l Wasser werden offen hingestellt,
- h) je 2 , , , mit sterilisierter Watte verschlossen,
- c) je 2 ., , , mit gutschliessenden Korken verschlossen.

Davon wird je 1 Flasche bei niederen Temperaturen, 0— 10° , je 1 Flasche bei $10--20^{\circ}$ aufbewahrt.

Enthält ein Abwasser freien Kalk, so setzt man je 2 Flaschen in derselben Weise an; je 2 andere Flaschen nach vorheriger Abstumpfung des Kalkes durch Kohlensäure.

Ist eine bestimmte Verdünnung gewünscht, so wählt man diese, indem man das Abwasser mit der vorschriftsmässigen Menge von längere Zeit gekochtem und unter Watteverschluss erkaltetem, destilliertem Wasser verdünnt.

Ist ein Abwasser frei von Fäulnisbakterien, so beschickt man event. eine 2. Reihe Flaschen, welche man mit irgend einer in fauliger Gärung begriffenen Flüssigkeit gleichmässig infiziert.

Die einzelnen Proben werden dann jede Woche oder nach Ablauf der vorgeschriebenen Zeit mikroskopisch bezw. auch nach dem Plattenkulturverfahren (S. 636) untersucht, ferner chemisch:

1. auf Ammoniak, 2. salpetrige Säure, 3. Schwefelwasserstoff, 4. Oxydierbarkeit durch Chamäleon, 5. Gesamtstickstoff, Farbe, Geruch etc. nach vorstehenden Vorschriften.

Auf diese Weise wird man wenigstens einige Anhaltspunkte über die grössere oder geringere Zersetzbarkeit der organischen Stoffe und damit der grösseren oder geringeren Schädlichkeit des Abwassers für die Flussläufe erhalten. Denn da es in der Natur darauf ankommt, dass die in die Flussläufe abgelassenen organischen Stoffe schnell oxydiert und vergast werden, so wirkt ein Abwasser dieser Art im allgemeinen um so weniger schädlich auf längere Strecken, je schneller sich die vorhandenen organischen Stoffe zersetzen.

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung der Abwässer.

Die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung der Abwässer geschieht in derselben Weise wie bei Trinkwasser (S. 628 u. 636). Vermöge ihres Gehaltes an leicht zersetzlichen organischen Stoffen jedoch beherbergen die Abwässer durchweg andere Formen von niederen Lebewesen als ein Trinkwasser. Von Bakterien werden meist die sogenannten Fäulnisbakterien gefunden, unter welcher Bezeichnung man diejenigen Bakterien zusammenfasst, welche die organischen Stoffe und speciell die stickstoffhaltigen organischen Stoffe unter Bildung widerlich riechender Gase allmählich zu zersetzen imstande sind, und welche zumeist ohne den Sauerstoff der Luft zu leben vermögen und deshalb auch in dem meist sauerstofffreien, andere Gase wie Sumpfgas, Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak enthaltenden Wasser weiter zu leben vermögen. Diese Bakterien sind es, welche die Umwandlung der organischen Stoffe in unorganische einleiten, indem die durch ihre Thätigkeit gebildeten Stoffe von anderen, sauerstoffbedürftigen Bakterien weiter zersetzt bezw. durch einen Oxydationsprozess in einfachere und einfachste Körper, wie sie für die Pflanzen als Nahrungsstoffe benutzt werden können, umgewandelt werden. Zu dieser letz-Landwirtschaftliche Stoffe, 2. Auflage.

teren Gattung gehören die von Winogradsky¹) eingehend studierten Schwefelbakterien. Diese Bakterien (bezw. Organismen) sind imstande, in Wasser, welches nicht allzuviel Schwefelwasserstoff (ein Stoffwechselprodukt der Fäulnisbakterien) enthält, zu leben, dieses Gas in ihren Zellen zu oxydieren und den durch die Oxydation gebildeten Schwefel aufzuspeichern, um ihn dann allmählich in das vollständigste Oxydationsprodukt des Schwefels, in Schwefelsäure umzuwandeln. Sie erzeugen daher nicht den Schwefelwasserstoff, wie man früher annahm, sondern zersetzen (oxydieren) vielmehr den durch Fäulniserreger gebildeten Schwefelwasserstoff bis zu Schwefelsäure, indem sich aus vorhandenem kohlensauren Calcium (CaCO₄) schwefelsaures Calcium (CaSO₄) bildet.

Freie Säuren verhindern das Wachstum der Schwefelbakterien; diese treten hauptsächlich bei Zersetzungsvorgängen auf, bei welchen sich gasförmige Produkte wie z. B. bei der Cellulose-Gärung bilden.

Zu diesen Schwefelbakterien gehören längst bekannte, allgemein verbreitete Formen wie Beggiatoa, Monas Okenii, Clathrocystis roseo-perisicina, Ophidomonas sanguinea, Sarcina sulphurata u. a. Diese Organismen, besonders die Fadenbakterie Beggiatoa findet man daher beständig an den Ufern und am Boden von Flüssen.

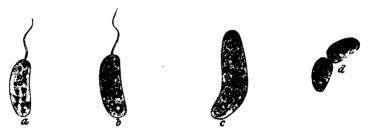


Fig. 218. Stäbchenartige Zellen der Beggiatoa roseo-perisicina bei 900 facher Vergrösserung. Kopf einer seltener vorkommenden Art, welche sich von Beggiatoa alba durch die Rosafärbung ihrer Vegetationsformen unterscheidet. a und b stäbchenartige Zellen mit einer Cilie versehen; c dieselbe ohne Cilie, sehr schwefelreich; d zwei durch Tellung entstandene Zellen mit vielen eingelagerten Schwefelkörnchen.

in welche Abwässer mit mehr oder weniger eiweissartigen Stoffen geleitet werden. Solche Abwässer liefern z. B. Bierbrauereien, Zucker-, Stärke-, Papierfabriken und Gerbereien; in Bächen oder Flüssen unterhalb solcher Fabriken findet man daher nicht selten die Beggiatoa in dichten Rasen und zwar zumeist an solchen Stellen. wo das Wasser rasch fliesst. Sie verwandelt den aus den Einweissstoffen entstandenen Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure, welche sich mit dem stets im Flusswasser vorhandenen kohlensauren Calcium zu schwefelsaurem Calcium umsetzt.

Die Schleimmassen der Beggiatoa überkleiden die Steine am Boden der Bäche, sowie alle im Wasser feststehenden Körper, wie Holz, Schilf und andere Wasserpflanzen, Zweige, welche in das Wasser hineinragen, etc.

Untersucht man ein Stückehen dieses Schleimes unter dem Mikroskop. so findet man, dass derselbe aus unzähligen feinen, unverzweigten Fäden besteht, welche nur bei stärkerer Vergrösserung eine Struktur aufweisen. Die Fäden selbst sind von sehr geringer, aber etwas verschiedener Stärke, die jüngeren 1 Mikromillimeter, die älteren bis 5 Mikromillimeter messend. Die jüngeren haben meist noch keine Schwefelkörnchen eingelagert, während dieselben in den älteren Fäden

¹⁾ Botanische Zeitung 1887.

durchweg in reichlicher Menge vorkommen, bald mehr oder weniger und auch von verschiedener Grösse. Die Struktur der Fäden ist häufig schon ohne Anwendung von Reagentien zu erkennen; sie besteht in einer Gliederung in Längs- und Kurz-

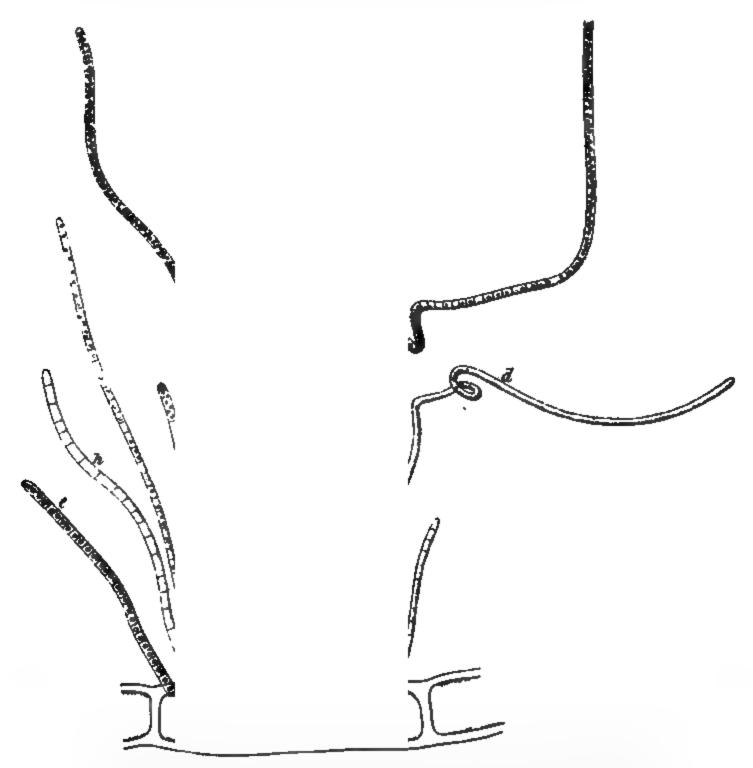


Fig. 219. Beggiatoa-Kolonie auf einer Algenzelle (Vergr. 340).

Die Pflanzen a, b und c sind vollständig und zeigen den Gegensatz von Basis und Spitze, indem an ersterer deutliche Gliederung mit nur vereinzelten Schwefelkörnern bemerkbar ist, während an der Spitze des Fadens bei undeutlicher Gliederung eine reichliche Ablagerung von rundlichen Schwefelkörnern eingetreten ist. Ferner tritt an dem Ende des Fadens eine schwache Erweiterung desselben neben der Bildung von Mikrokokken deutlich auf. Die beiden Fäden a und d zeigen an einer Stelle eine bei Beggiatos häufig vorkommende spiralige Krümmung. In e-h sind Fäden dargestellt, von denen nur noch die basalen, der Algenzelle aufsitzenden Stücke vorhanden, dagegen die Endstücke abgestossen sind, welche letztere in Form von schlangenförmigen Stücken an den Enden mit 2 Cilien versehen als seibständige Individuen im Wasser umherschwärmen.

stäbehen und bei älteren Fäden in Scheiben und Kokken. Bei Anwendung von alkoholischen Anilinfarbstofflösungen, schwefligsaurem Natrium etc. tritt die Struktur der Fäden noch deutlicher hervor. Die Entwicklungszustände der Beggiatoa werden durch die Figuren 218—222 dargestellt.

Ein anderer in mit Eiweissstoffen beladenen Abwässern und daher in Abwässern von Brauereien, Brennereien, Zucker- und Stärkefabriken etc. häufig und oft massenweise vorkommender Pilz ist Leptomitus lacteus oder Saprolegnia lactea,

AND THE PARTY OF THE PARTY PROPERTY OF THE PARTY OF THE P PASSE SINGES ST UNITE SI DE SE MEMBELLANDE SINGE Fig. 220. Beggiatoa. Fragment eines Fadens bei 900 facher Vergr.

zerfallen sind. Fig. 221. Beggiatoa Ein Faden bei 900 fach. Vergr., in welchem die Cylinderscheibe durch Längsteilung, also parallel zur Achse des Fadens in Mikrokokken

in welchem die einzelnen Kurz-

stähchen in

niedrige Cylinderscheiben

Fig. 222. Beggiatoa. Scheinbar ungegliederter Faden bei 600 facher Vergr. mit reicher Einlagerung von Schwefel.

Wasserhaar oder Wasserflachs oder Wasserschimmel genannt. Derselbe bildet zuerst auf dem Boden des Gewässers einen grauweissen Schleim, der aus mehreren Zoll langen Fäden besteht, um dann allmählich bei kleinen Gewässern den Boden ganz auszukleiden, so dass es aussieht. als ob mit Wolle noch versehene Schaffelle auf dem Boden ausgebreitet wären, wobei dann meist ein starker Geruch die umgebende Luft erfüllt. letztere scheint aber nicht eine Folge von Zersetzungen zu sein. welche der Pilz an den organischen Bestandteilen des Wassers hervorruft. sondern vielmehr von einer Fäulnis des Pilzes selbst herzurühren; denn in und zwischen den Rasen des Leptomitus herrscht ein reges Leben von Wassertieren. Ob daher der Leptomitus lacteus zu den Schwefelwasserstoff verzehrenden Pilzen gehört, ist noch fraglich.

Das fast vollständig gleichartige Aussehen der beiden Pilze Beggiatoa und Leptomitus giebt häufig Veranlassung, dass sie miteinander verwechselt werden; die mikroskopische Untersuchung von Flocken derselben giebt aber sofort Aufschluss, welchen

von den beiden Pilzen man vor sich hat. Während nämlich die Beggiatoa aus sehr langen, unverzweigten und feinen, nur 1-5 Mikromillimeter breiten Fäden besteht, welche nur bei sehr starken Vergrösserungen in ihrer Struktur deutlich erkannt werden, lassen die Fäden von Leptomitus schon bei geringer Vergrösserung eine Verzweigung unterscheiden (Fig. 223). 1)

zerlegt werden. Die Fäden des letzteren Pilzes sind ausserdem mit Einschnürungen versehen, so dass sie gegliedert erscheinen, während die Fäden der Beggiatoa teilweise allerdings Scheidewände zeigen, aber Einschnürungen nicht besitzen. so dass sich die einzelnen Glieder, welche ausserdem kürzer, gleich lang oder wenig länger als breit sind, nicht deutlich abheben.

¹⁾ Vergl. Pringsheim, Jahrbücher f. wissenschaftl. Botanik 1860, Bd. 2, S. 228.



Fig. 223. Leptomitus lacteus oder Saprolegnia lactea.

No. 1—6 verschiedene Zustände von Leptomitus lacteus. m die Kerne der Glieder, a die Strukturen, I l' die Sporangien, p zur Ruhe gekommene Schwärmsporen, die aus den Sporangien I Fig. 4 entschlüpft waren; p' solche, die bereits keimen und tellweise Strukturen an den jungen Schläuchen besitzen. In I l' Fig. 1 eind einige Sporen im Innern der Sporangien zur Ruhe gekommen. Bei a' verschliessen die Kerne die Strukturen und bilden die Scheidewand der Glieder. Fig. 5. Schwärmsporen der Saprolegnia lactea im Augenblicke der Einwirkung von Jod. Fig. 6. Spitze eines Fadens der Saprolegnia lactea, dessen jüngstes noch nicht erwachsenes Glied schon ein neues Glied bei 1 anlegt.

In der vorstehenden Abbildung von Leptomitus lacteus stellt 1 bei 100 facher Vergrösserung einen mehrfach verzweigten Faden dar, an dessen Enden sich Fortpflanzungsorgane (Sporangien 1 und 1') befinden; bei s sind die Einschnürungen (Strukturen) sichtbar. Die Zeichnungen 2 und 3 geben einzelne Zweige bei 300 facher Vergrösserung wieder, m bedeutet die in jedem einzelnen Glied vorhandenen Zellkerne, 1 die Sporangien, in denen sich durch Sonderung des Zellinhaltes die Sporen bilden, welche bei No. 4 o austreten. Bei 4 sind die Sporen p mit 1 Cilie, bei 5 mit 2 Cilien versehen, aus den Sporangien ausgetreten und fangen teilweise an zu keimen, wie p' zeigt.

Ausser den beschriebenen bekannten Pilzen können in den Abwässern noch eine Menge anderer Pilze vorkommen, besonders eine Anzahl der verschiedensten Spaltpilze (Bakterien), welche wie S. 330 und 634 beschrieben ist, mit Hilfe der bakteriologischen Methoden gefunden und zur näheren Feststellung reingezüchtet werden können.

Die Verunreinigung der Gewässer, deren Schädlichkeit und Nachweisung.

Für die Beurteilung der Schädlichkeit des durch ein Abwasser verunreinigten Bachwassers ist zu berücksichtigen, dass ein solches sich selbst zu reinigen vermag. Die Selbstreinigung des Flusswassers besteht darin, dass die ihm zugeführten organischen Stoffe, Schwefelwasserstoff oder Schwefelverbindungen unter Mitwirkung von Mikroorganismen oxydiert und vergast werden, oder dass z. B. Säuren durch vorhandenes kohlensaures Calcium im Wasser oder im Flussbett neutralisiert werden.

Die Niederschlagung von suspendierten Schlammstoffen in den Ausbuchtungen an den Ufern oder vor Stauwerken kann nicht zu den Selbstreinigungsvorgängen gerechnet werden, weil der abgesetzte Schlamm bei Hochfluten wieder aufgerührt und mit fortgetrieben wird, um dann im erhöhten Masse nachteilig zu wirken. Aus dem Grunde kann auch der Vorgang, bei welchem schädliche Metallverbindungen durch gleichzeitigen Zufluss von entweder kalk- oder schwefelwasserstoffhaltigem Wasser niedergeschlagen und nur zeitweise ausgeschieden werden. nicht zum Selbstreinigungsprozess gerechnet werden, weil sie zu anderen Zeiten oder in anderer Form wieder als schädliche Bestandteile hervortreten. Wenn indes derartige Ausscheidungen oder eine Selbstreinigung in Betracht zu ziehen sind, so muss die Probeentnahme des verunreinigten Bachwassers stets an der Stelle erfolgen, wo die etwaige schädliche Wirkung in Frage steht.

Wenn z. B. ein Bachwasser durch ein Abwasser verunreinigt wird und diese Verunreinigung wird noch 2 Stunden unterhalb geltend gemacht, so genügt es nicht, die Verunreinigung alsbald unterhalb des Zuflusses festzustellen, sondern man muss dieselbe auch an der betreffenden fraglichen Stelle 2 Stunden unterhalb und zwar bei hohem, mittlerem oder wenigstens bei niedrigem Wasserstande nachweisen können.

Für die Beurteilung der Schädlichkeit eines darch Abwasser verunreinigten Bachwassers ist ferner der jedesmal in Frage kommende Nutzungszweck desselben zu berücksichtigen. Denn die schädlichen Bestandteile eines Abwassers wirken für die einzelnen Nutzungszwecke eines Bachwassers für Fischzucht, Viehtränke, für gewerbliche Zwecke, für Boden und Pflanzen in ganz verschiedener Weise schädlich.

Die putriden, d. h. mit fauligen und fäulnisfähigen N-haltigen organischen Stoffen beladenen Abwässer sind ausnahmslos in gesundheitlicher Hinsicht nachteilig, in landwirtschaftlicher Hinsicht für die Berieselung dagegen durchweg bei Abwesenheit sonstiger Verunreinigungen vorteilhaft, ja sogar gesucht. Kochsalz in einem Wasser ist schon in einer Menge von 1 g pro 1 l für die Berieselung zu verwerfen, dagegen für die Fischzucht und Viehtränke noch zulässig etc.

Süsswasserfische können sich an ein Wasser bis zu einem Gehalt von $10-13~\rm g$ Kochsalz pro $1~\rm l$ gewöhnen, und bei Vieh kann noch ein Wasser mit $3-4~\rm g$ Koch-

salz pro 1 l durststillend wirken.

Es sind daher die Fragen der Schädlichkeit für die einzelnen Nutzungszwecke des Wassers ganz genau auseinanderzuhalten und verfährt man, wenn in demselben überhaupt schädliche Bestandteile in quantitativer Menge nachgewiesen sind, behufs Nachweises der Schädlichkeit für die einzelnen Nutzungszwecke wie folgt:

1. Schädlichkeit für die Fischzucht.

Dieselbe ergiebt sich meistens aus der beobachteten Thatsache, dass nach Einführung des Abwassers in den betreffenden Bach die Fische eingegangen sind. Man kann dieselbe feststellen:

1. Durch Ermittelung der Fauna und Flora der verunreinigten Gewässer. Die hierfür von der auf Veraulassung von Herrn Prof. Dr. C. Weigelt in Berlin einberufenen Kommission des Deutschen Fischerei-Vereins aufgestellten allgemeinen Grundsätze sind folgende:

Jedes natürliche Gewässer, in welchem Fische auf die Dauer leben sollen, muss eine hiureichende Menge von Tieren und Pflanzen enthalten, welche den Fischen zur Nahrung

dienen.

Werden in einem Fischgewässer die natürlichen Existenzbedingungen durch Verunreinigungen verändert, so reagiert hierauf die Flora und Fauna entsprechend dem Grad und der Art der Verunreinigung und zwar in doppelter Richtung:

- α) Bei hochgradiger Verunreinigung durch Stoffe, welche, wie z. B. die Metallgifte, dem organischen Leben absolut schädlich sind, kann alles tierische und pflanzliche Leben vernichtet werden. In diesem Falle wird ein so verunreinigtes Gewässer, das äusserlich häufig durchaus rein und klar erscheint, frei von Tieren und Pflanzen sein können.
- β) Bei weniger intensiven Verunreinigungen oder wenn dieselben durch Stoffe erfolgen, welche, wie z. B. viele organische Abfälle der Stärkezuckerfabriken, Brauereien, Brennereien, Cellulosefabriken, Mühlen, als solche dem organischen Leben nicht an sich schädlich sind, wird die Tier- und Pflanzenwelt nicht immer und notwendigerweise völlig verschwinden, sondern nur ihren ursprünglichen Charakter verändern, indem sie den neuen Existenzbedingungen entsprechend zum Teil erkrankt und abstirbt, zum Teil sich in einseitiger Weise entwickelt.

Es wird daher unter Umständen möglich sein, aus dem Studium der Flora und Fauna einen Rückschluss auf eine etwa vorhandene Wasserverunreinigung zu ziehen.

Eine solche ist als erwiesen zu betrachten:

α) Wenn die in dem Wasser vorhandenen Fische von Krankheiten ergriffen werden bezw. daran eingehen, welche nachweisbar unter normalen Verhältnissen nicht entstanden wären.

Von derartigen Krankheiten sind z. B. beobachtet: Blutungen der Kiemen infolge von mechanischen Reizen durch Brauneisenstein, Braunkohlen, Steinkohlen etc., Atemnot und Anämie infolge von Verunreinigungen der Kiemen durch Papiermasse oder Abfälle von Werg- und Kunstwollfabriken, Trübungen der Hornhaut bezw. vollständige Zerstörung des Augenbulbus infolge ätzender Stoffe im Wasser, Zerstörung grosser Flächen der Oberhaut und der Schuppen durch Säuren bezw. Alkalien mit nachfolgender Pilzinfektion etc. etc.

Bei der Beurteilung derartiger Erkrankungen ist jedoch grosse Vorsicht geboten.

Es darf nicht vergessen werden, dass in der Natur unter den Fischen grosse Epidemien nicht zu selten auftreten, z. B. die Sporozoenerkrankungen der Barben in der Maaund Mosel und anderen Flüssen, ähnliche Sporozoeninfektionen in Forellenteichen (Hirninfektion), die sogen. Pockenkrankheit der Karpfen, die Forellenseuche, veranlasst durch einen specifischen Bacillus (Emmerich) etc. Es muss ferner betont werden, dass es eine Reihe von epidemischen Erkrankungen giebt, deren Ursache bisher durchaus nicht erkannt ist.

Unter Berücksichtigung des gegenwärtig noch ungenügenden Standes der wissenschaftlichen Erkenntnis auf dem Gebiet der Fischkrankheiten darf daher die Feststellung der Ursache für ein durch Wasserverunreinigung erfolgtes Fischsterben nur auf Grund ganz konkreter Beobachtungsthatsachen erfolgen, niemals darf dieselbe aber aus der Untersuchung des Fisches indirekt erschlossen werden, wenn derselbe keine bestimmten Merkmale einer natürlichen Erkrankung zeigen sollte.

Auf diesem bisher noch wenig bebauten Gebiet der Pathologie der Fische darf nur der histologisch und pathologisch-anatomisch geschulte Mikroskopiker als ausschlaggebender Sachverständiger betrachtet werden. 1)

- β) Eine Wasserverunreinigung ist als erwiesen zu betrachten, wenn die niedere Tierwelt
- 1. entweder vollständig ausgestorben ist bezw. nur noch in vereinzelten Exemplaren hier und da vorkommt, so dass sie als Fischnahrung, soweit sie überhaupt dazu geeignet erscheint, nicht mehr in Betracht kommen kann, oder
 - 2. ihren ursprünglichen Charakter auffällig geändert hat.

In beiden Fällen hat der Untersuchende einen Vergleich mit einer benachbarten, möglichst gleichartigen, aber von einer Verunreinigung nicht betroffenen Strecke desselben Gewässers herbeizuführen; der Unterschied im Reichtum und in der Zusammensetzung der Fauna ist, wenn möglich, unter Ermittelung von Zahlen, bezw. unter Anführung der Arten in den vergleichenden Gewässerstrecken festzustellen.

ad I. Eine eingehende Untersuchung der Fauna eines Gewässers wird mit aller wünschenswerten Sicherheit den Mangel jeglichen tierischen Lebens feststellen können.

Es wird dazu notwendig sein, dass mit feinen Gazenetzen an den verschiedensten Stellen sowohl im freien Wasser wie an den Uferrändern, namentlich hinter Vorsprüngen, wo das Wasser stagniert, sorgfältig gefischt wird. Es ist ebenso notwendig, den Boden des Wassers wie etwa darin vorhandene Pflanzen, die Überzüge auf Steinen, faulenden Holzteilen, Pfählen etc. auf das Vorkommen von Tieren zu prüfen. Da diese Untersuchungen nur mit dem Mikroskop und von zoologisch bezw. botanisch gebildeten Sachverständigen ausgeführt werden können, so sind genauere Vorschriften für den Fang und die Untersuchung überflüssig, weil dieselben jedem der vorher erwähnten Sachverständigen geläufig sind. Wenn in den nach der oben gegebenen Vorschrift eingesandten Proben keine Spuren lebender Organismen vorgefunden werden, so darf hieraus noch nicht mit Sicherheit auf das gänzliche Fehlen derselben in dem betreffenden Gewässer selbst geschlossen werden, sondern dieser Befund muss durch eine Untersuchung seitens des Sachverständigen an Ort und Stelle bestätigt werden.

Schwieriger gestaltet sich die Untersuchung, wenn infolge von Verunreinigungen die Fauna nicht vollständig vernichtet, sondern vorerst mehr oder weniger im Rückgang begriffen ist. Es entsteht dann die Aufgabe, die Tierwelt quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck ist die Methode der Hensen'schen Planktonbestimmung (d. h. mit dem

¹⁾ Gegenüber dem häufig in der Praxis gemachten Einwand, dass Fische, welche durch schädliche Abwässer getötet sind, infolge von Sprengungen mit Dynamit, ungelöschtem Kalk etc. zu Grunde gegangen sein sollen, sei hier bemerkt, dass es möglich ist, aus dem anatomischen Befund an der Fischleiche einen eventuellen gewaltsamen Tod durch Sprengmittel festzustellen. Mit Dynamit, Kalk etc. gesprengte Fische zeigen die Schwimmblase meist gesprengt. Ebenso ist auch die Wirbelsäule häufig in Stücke zerrissen. Wenn Fische zur Untersuchung eingesandt werden, so empfiehlt es sich, dieselben möglichst frisch in Eis und Stroh einzeln in Pergamentpapier gewickelt zu verschieken.

Doppelkegelnetz) anwendbar, aber nur mit grösster Vorsicht und unter nachstehenden Kautelen:

Die einzige bisher bekannte Methode der quantitativen Bestimmung, die Hensensche Planktonmethode, besitzt leider nur so beschränkte Verwendbarkeit, dass sie nur in den seltensten hier in Betracht kommenden Fällen anwendbar erscheint. Ausgeschlossen ist dieselbe jedenfalls in ihrer zur Zeit vorliegenden Form für die fliessenden Gewässer, namentlich die kleineren Flüsse und Bäche, weil in denselben die frei flottierende Menge der Tiere im Verhältnis zu den am Boden und am Ufer vorkommenden Tieren so sehr zurücktritt, dass aus dem Plankton kein sicherer Schluss auf die im Ganzen vorhandene Masse der Tierwelt gezogen werden kann.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den kleineren und flacheren stehenden Gewässern (Seen und Teichen).

So bleibt die Anwendung der Planktonmethode nur auf die grossen und tieferen Seen beschränkt, in welchen eben das Plankton die am Ufer und am Boden lebende Tiermenge übertrifft oder derselben etwa gleichkommt.

Da für die vorliegende Instruktion die grösseren Seen praktisch nur selten in Betracht kommen, so kann an dieser Stelle davon Abstand genommen werden, für die Anwendung der Planktonmethode speciellere Vorschriften zu geben, welche im übrigen aus der Arbeit von Apstein: "Das Süsswasserplankton" (Kiel und Leipzig 1896, Lipsius u. Fischer) zu ersehen sind.

Es wird somit meist nur ein länger andauerndes Studium, welches sich u. a. auch auf das Auftreten von Kummerformen zu erstrecken hat, zum Ziele führen.

ad 2. Die tierischen Organismen sind gegen Veränderungen ihrer Lebensbedingungen in verschiedenem Grade empfindlich. Die einen leben nur in sauerstoffreichem und klarem Wasser, andere gedeihen dagegen in faulenden, sauerstoffarmen Gewässern, die einen tiefen sandigen Untergrund und schnell fliessendes Wasser haben, andere halten sich besser auf solchem modrigen Grund an ruhigen Stellen etc. etc.

So sind z. B. für die schnell strömenden reinen Gewässer der Forellenregion beson ders charakteristisch:

- a) der gemeine Flohkrebs, Gammarus pulex (Cliché),
- β) die Napfschnecke, Ancylus fluviatilis (Cliché),
- y) die Larve der Kriebelmficke, Simuli ornata (Cliché),
- die Larven einzelner Köcherstiegen (Phryganiden), Hydropsyche, Ryacophila, Aigoplestron, Brachycentrus.

Diese Formen verschwinden vollständig auch in rasch fliessenden Wässern, wenn dieselben durch Abwässer, welche organische Stoffe in reichlicherem Masse enthalten, verunreinigt werden.

In stehenden, von Natur aus an organischen Stoffen reichen Gewässern finden sich dagegen häufig:

- α) gewisse Flagellaten (z. B. Monas riv.),
- β) Fäulnisinfusorien (z. B. Paramaecium, Chilodon),
- y) gewisse Würmer (z. B. Tubifex rivulorum [Cliché], Limnodrilus Dudekeminaus),
- 6) Muscheln und Schnecken (Anodonta anal.),
- ε) Stechmückenlarven (Pulex pipiens) etc.

Diese Formen treten auch zum Teil in auffallend grosser Menge in fliessenden (iewässern auf, wenn dieselben mit organischen Stoffen angereichert werden, also auch bei Verunreinigungen mit Abfällen organischer Natur.

- y) Eine Wasserverunreinigung ist als erwiesen zu betrachten:
- a) wenn die Flora des Gewässers, und zwar sowohl die höheren wie die niederen Pflanzen, abstirbt oder einen schnellen und auffälligen Rückgang zeigt;
- b) wenn unter den niederen Pflanzen die grünen, reines Wasser liebenden Algen zurücktreten oder verschwinden und andere, organische Verbindungen zu ihrer Ernährung bedürfende Algen und Pilze überhandnehmen.

Die Methoden zur Untersuchung dieser Verhältnisse entsprechen im allgemeinen den Gesichtspunkten, welche für die vergleichende Untersuchung der Tierwelt (sub 2) bereits als massgebend hervorgehoben sind.

ad a. Die Zusammensetzung und der Vegetationszustand des Bestandes an höheren und niederen Pflanzen in einem Wasserbehälter giebt oft Anhaltspunkte für die Beurteilung des Wassers.

In dieser Hinsicht ist darauf zu achten, ob an einer der Verunreinigung verdächtigen Stelle sich die Pflanzen nach Menge und Artenzahl von denjenigen anderer Stellen desselben oder auch eines ähnlichen benachbarten Gewässers unterscheiden. Ferner ist festzustellen, ob auffallende Veränderungen in der Flora, besonders das Absterben oder Kränkeln aller Pflanzen oder eines Teiles derselben vor kurzem stattgefunden haben und ob sie schnell oder allmählich vor sich gegangen sind. Plötzliches Absterben der Pflanzen eines Wasserbehälters muss, wenn nicht eine andere Ursache ersichtlich ist, als ein Zeichen starker Verunreinigung des Wassers betrachtet werden. Ebenso deutet vollständiges Fehlen höherer Pflanzen in Teilen eines Gewässers, welches im übrigen den gewöhnlichen Pflanzenbestand aufweist, auf starke Verunreinigung der vegetationslosen Strecken hin; mit der fortschreitenden Reinigung eines fliessenden Gewässers stellen höhere Pflanzen sich allmählich wieder ein. So zeigte sich in bestimmten Fällen, dass stromabwärts von der Quelle der Verunreinigung in einem Flusse nach einer ganz vegetationslosen Strecke nacheinander wieder auftraten: von Wasserpflanzen Potamogeton pectinatus, Ranunculus fluitans, Lemna minor, Ceratophyllum demersum, von Uferpflanzen Sparganium ramosum. Sagittaria sagittaefolia, Glyceria spectabilis, Butomús umbellatus, Alisma Plantago. Dagegen scheinen gegen Verunreinigungen besonders empfindlich und daher Anzeichen sehr reinen Wassers zu sein: die Seerosen Nuphar luteum und Nymphaea alba, auch wohl Scirpus lacustris.

ad b. Im allgemeinen lieben die rein grün gefärbten Algen, welche entweder frei im Wasser schwimmen, oder Überzüge, Büschel, Rasen etc. auf im Wasser liegenden Gegenständen bilden, reines Wasser, und man darf deshalb das Vorhandensein einer reichlichen und normal wachsenden Vegetation grüner Algen — namentlich in stehendem oder langsam fliessendem Wasser — als Zeichen der Reinheit des letzteren ansehen. Ansammlungen von Bacillarien (Diatomeen) finden sich in Wässern von sehr verschiedener Beschaffenheit; deshalb ist es nötig, wenn man aus ihrem Vorhandensein einen Schluss auf die Beschaffenheit des Wassers ziehen will, die vorkommenden Arten genau zu unterscheiden. Auch giebt es grüne Algenarten, wie Vaucheria, Scenedesmus, Pediastrum, die ausser in reinem auch in verunreinigtem Wasser vorkommen. Deshalb wird die Beurteilung der Beschaffenheit eines Wassers auf Grund der Zusammensetzung der niederen Flora vorläufig in der Regel noch sachkundigen Botanikern überlassen werden müssen.

Ein Zeichen für eine vor kurzer Zeit eingetretene Verunreinigung eines Gewässers ist das Vorhandensein der normalen niederen Vegetation, aber in abgestorbenem oder kränkelndem Zustande. Das Absterben der Algenzellen giebt sich in der Regel durch Zusammensinken des lebendigen Zellinhaltes und durch Missfärbungen oder Umfärbungen der gefärbten Inhaltsbestandteile zu erkennen.

Weiter ist es ein Beweis für die Anwesenheit organischer Verunreinigungen im Wasser, wenn sich in demselben vorfinden:

- 1. grössere Mengen von Bakterien, besonders auch Sphaerotilus natans, der in Wasserläufen, die durch gewisse Fabrikabwässer verunreinigt sind, häufig in ungeheuren Massen alle im Wasser befindlichen Gegenstände überzieht und grosse, schmutzige, wolleähnliche Flocken und Rasen bildet, ferner auch Beggiatoa-Arten, die als kreideweisse, oft schimmelartige Überzüge und Anflüge erscheinen;
- 2. gewisse Fadenpilze, wie namentlich Leptomitus lacteus (im Auftreten und Aussehen ganz mit Sphaerotilus übereinstimmend);
- 3. zahlreiche Algen aus der Abteilung der Cyanophyceen; dieselben sind daran kenntlich. dass in ihrem Inhalt nicht reingrüne Farbstoffe enthalten sind, sondern blaugrüne. blaue, olivengrüne und ähuliche Färbungen vorkommen. Besonders die Familie der Oscillatorien (lange, biegsame, mit einer vorwärts kriechenden Bewegung begabte Fadenalgen) liebt verunreinigtes Wasser und grössere Mengen von Oscillatorien sind deshalb ein Anzeichen für solches.

Die obige Kommission hat folgende Vorschrift zur Probenahme aus verunreinigten Gewässern zum Zweck der Untersuchung der darin vorkommenden Tiere und Pflanzen gegeben:

- 1. Die Proben sind in reinen Glasgefässen aufzuheben, welche mit dem zu untersuchenden Wasser vor der Füllung dreimal sorgfältig ausgespült werden müssen. Bier- oder Weinflaschen sind hierzu unbrauchbar.
- 2. Für jede Untersuchung sind mindestens 2 Proben erforderlich, nämlich:
 - a) Eine Wasserprobe mit den im Wasser lebenden kleinen Tieren und Pflanzen. Für diese Probe ist ein ca. 1 l haltendes Glas mit weiter Mündung und gutem Kork- oder Schraubenverschluss (Einmacheglas) am Ufer zu ³/4 mit Wasser zu füllen und in demselben von den im Wasser vorhandenen Pflanzen mehrere (10—20) Exemplare recht oft abzuspülen und abzustreifen, um die daran befindlichen Organismen zu gewinnen. Einige wenige Pflanzen werden schliesslich in dem Glase belassen. Ebenso sind die verschiedenartig gefärbten Überzüge, Anflüge etc., welche sich auf den im Wasser liegenden Steinen, Holzteilen und Pflanzen etc. vorfinden, abzukratzen oder mitsamt der Unterlage, wenn diese nicht zu gross oder schwer ist, in das Sammelgefäss zu werfen. Etwa auf der Oberfläche des Wassers schwimmende Flocken, Watten, Fladen und dergl., sowie leicht zu sammelnde Tiere, wie Schnecken, Muscheln, Insektenlarven u. a., sind gleichfalls in das Glas einzusetzen. Besteht keine Sicherheit, dass das Gefäss mit der Probe innerhalb ca. 24 Stunden in die Hände des Untersuchenden gelangen kann, so ist es zweckmässiger, den ganzen Inhalt des Glases zu konservieren, indem man denselben sofort in ein doppelt so grosses (flas überfüllt, in welchem sich ungefähr ³/4 Liter einer Lösung von 1 º/0 Formalin oder von konzentrierter Pikrinsäure + 2 º/0 Essigsäure ¹) befindet.

 b) Eine Bodenprobe. Dieselbe ist in der Weise zu gewinnen, dass der Schlamm
 - b) Eine Bodenprobe. Dieselbe ist in der Weise zu gewinnen, dass der Schlamm oder Sand vom Grunde am Ufer gesammelt und in ein Glas von 1/4—1/2 Liter Inhalt gebracht wird, welches zu 8/4 mit Wasser aufzufüllen ist.
 - c) Aus grösseren Gewässern wird zweckmässig noch eine dritte Probe entnommen, welche mit Hilfe eines feinmaschigen Gazenetzchens (event. Planktonnetz) zu gewinnen ist. Das Netzchen ist wiederholt (5—10 mal) zum Zwecke des Fanges der Tiere langsam durch das Wasser zu ziehen und sein Inhalt in ein Glas mit weiter Öffnung überzuspülen.
- 2. Durch Untersuchung der Fische, sei es, dass sie grade verendet oder noch lebend für den Zweck gefangen wurden, wenn es sich um Verunreinigungen mit Kupfer, Zink, Blei, Arsen, Farbstoff etc. handelt. Man verfährt hierbei in der Weise, dass man die Fische bezw. die Eingeweide und das Fleisch getrennt wie bei einer Leichenuntersuchung auf den fraglichen schädlichen Bestandteil untersucht.
- 3. Durch Untersuchung des Wassers und Versuche über die Schädlichkeit dieses Wassers für Fische. Dieser Weg ist besonders dann einzuschlagen, wenn mehrere und verschiedenartige Abwässer an der Verunreinigung beteiligt sind, oder wenn die Bestandteile des Abwässers je nach Jahreszeit und Witterung sich verändern. So wirken Abwässer mit organischen Schwebestoffen, z. B. solche mit Küchenabfällen, aus Ortschaften etc., so lange sie frisch sind,²) nicht schädlich, sondern erst nachdem sie in Fäulnis übergegangen sind, wodurch in dem Wasser der Sauerstoffgehalt vermindert wird und Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Ptomaine etc. gebildet werden.

¹) Das Formalin ist in jeder Apotheke zu erhalten. Zum Gebrauch werden 3 Teile des käuflichen Formols mit 100 Teilen destilliertem Wasser gemischt. Ebenso ist auch die Pikrinessigsäure daselbst erhältlich.

²⁾ Manche Fische halten sich z. B. mit Vorliebe an solchen Stellen in Flüssen auf, wo sich Abfälle dieser Art in frischem Zustande in dieselben ergiessen: auch verzehren sie mit Vorliebe frische Menschen-Fäces.

Die bisherigen Versuche über die Schädlichkeit verschiedener Bestandteile der Schmutzwässer für Fische sind meist, besonders diejenigen von C. Weigelt, 1) in der Weise angestellt, dass die Fische aus einem kleinen Behälter mit gesundem Wasser in einen solchen mit verunreinigtem Wasser gebracht und dann die Wirkung des letzteren beobachtet wurde. Die so erhaltenen Resultate sind, wie Weigelt selbst sagt, nur in den seltensten Fällen auf die natürlichen Verhältnisse übertragbar, da schon die plötzliche Veränderung des Aufenthaltes und des Wassers nachteilig auf die Fische gewirkt haben kann, während die Einwirkung in der Natur sich allmählich vollzieht und der Fisch einer freieren Bewegung fähig ist. Deshalb habe ich in Gemeinschaft mit E. Haselhoff neuerdings die Versuche in der Weise ausgeführt,2) dass die einzelnen Fische (Karpfen, Schleien, Goldorfen und Forellen) aus einem grösseren gemeinschaftlichen Behälter in kleinere Behälter gebracht wurden, die mit demselben Wasser gefüllt waren, wie der grosse Behälter, und hier erst die Fische einen Tag ohne Änderung der Verhältnisse blieben; dann erst wurde das Wasser verändert, indem letzteres durch Leitungswasser, welchem der betreffende schädliche Bestandteil in einem Glasballon zugesetzt worden war, allmählich verdrängt und ersetzt wurde. Wenn auch durch diese Versuchsanstellung den natürlichen Verhältnissen besser entsprechende Versuchsbedingungen geschaffen wurden, so muss doch betont werden, dass nicht nur die einzelnen Fischarten, sondern auch die einzelnen Fische derselben Art je nach Körpergewicht und Alter sich gegen einen Schädling sehr verschieden verhalten können, dass daher auch die bei diesen Versuchen gefundene Schädlichkeitsgrenze keine für jeden und alle Fälle zutreffende Gültigkeit hat, sondern nur allgemeine Anhaltspunkte liefern kann. Man wird deshalb unter Umständen selbst direkte Versuche mit den in Frage kommenden Stoffen anstellen müssen. wobei auch noch besonders die Temperatur des Wassers zu beachten ist; denn im Allgemeinen nimmt die Schädlichkeit eines Stoffes mit der Temperatur eines Wassers zu.

2. Schädlichkeit für die Viehzucht.

Was die Schädlichkeit eines verunreinigten Bachwassers für das Vieh anbelangt, so gelten im allgemeinen dieselben Bedingungen, welche für den Menschen massgebend sind.

Zwar sind die landwirtschaftlichen Nutztiere nicht so empfindlich wie der Mensch, und vertragen dieselben vorübergehend bei vereinzelter Aufnahme ein unreines Wasser, dessen einmaliger Genuss bei dem Menschen schon schwerwiegende Folgen haben kann: indessen ist auf die Dauer für die landwirtschaftlichen Nutztiere dasselbe reine Wasser zu verlangen, wie für den Menschen. Dieses gilt besonders für Milchvieh, dessen Milch durch den Genuss eines unreinen Wassers leicht eine fehlerhafte Beschaffenheit annimmt, für trächtiges Vieh, bei dem der Genuss von einem mit putriden Stoffen und abführenden Salzen (Chloriden, Sulfaten, Nitraten in größerer Menge) leicht Abortus verursachen kann, für Pferde, wo schlechtes Wasser Störungen der Darmthätigkeit und damit Kolikanfälle hervorruft.

Direkt giftige oder nach allmählicher Anhäufung im Organismus giftig wirkende Bestandteile (wie Blei) können in einem etwa verendeten Tier wie üblich nachgewiesen werden. Dasselbe ist der Fall, wenn die Tiere Futter (Heu) verzehrt haben, welches unter dem Einfluss eines verunreinigten Wassers gewachsen ist, z. B. unter dem Einfluss eines mit Zinksulfat, Blei- oder Kupferverbindungen etc. gewachsenen Futters. Man findet dann diese Bestandteile in abnormer Menge in

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 28, S. 321, und Archiv für Hygiene 1886. Bd. 3, S. 70.

²⁾ Landw. Jahrb. 1897, S. 75.

den Fäces oder bei einem verendeten Tier in den Futterresten des Magen- und Darminhaltes, unter Umständen auch im Harn.

Denn ausser der direkten schädlichen Wirkung der verunreinigenden Bestandteile im aufgelösten Zustande beim Genuss des Wassers ist in Betracht zu ziehen, ob die Tiere auch Futter verzehrt haben, welches diese Bestandteile, sei es mechanisch anhängend oder im assimilierten Zustande, enthält.

Lösliche Zink-, Kupfer- oder Bleisalze, arsenigsaure Verbindungen etc. werden z. B. mehr oder minder von den Pflanzen aufgenommen und erzeugen ebenso wie freie Mineralsäuren, Eisenvitriol, ein sogen. saures oder abnormes Futter, in welchem das natürliche Verhältnis von Basen zu Säuren gestört ist, und welches ebenso wie ein unter dem Einfluss von Hüttenrauch gewachsenes Futter eine fehlerhafte Veränderung des Blutes, eigentümliche Knochenerkrankungen, eine Verminderung des Milchertrages und allgemeine Abmagerung etc. etc. bewirken kann (vergl. auch unter "Nachweis von Hüttenrauchbeschädigungen" S. 673).

Zur Entscheidung der Frage der Schädlichkeit eines verunreinigten Bachwassers für das Vieh wird man schwerlich wegen der Kostspieligkeit Versuche an einem sonst gesunden Tiere anstellen können, aber es kann als Regel gelten, dass alle Bestandteile eines Abwassers, welche entweder an sich fremdartig und abnorm sind, oder welche die gewöhnliche natürliche Beschaffenheit eines Wassers verändern oder ein unter ihrem Einfluss gewachsenes abnormes Futter erzeugen, für Zwecke der Viehhaltung unzulässig sind.

8. Schädlichkeit für gewerbliche Zwecke.

Auch hier kann im allgemeinen als Regel gelten, dass alle Bestandteile, welche ein Bach- oder Flusswasser durch Aufnahme eines Abwassers für den Genuss des Menschen oder Tieres unbrauchbar machen, auch für gewerbliche Zwecke nachteilig sind.

Ein trübes, durch irgend welche Schlammstoffe oder durch Farbstoffe verunreinigtes Wasser ist z.B. nicht zum Spülen, Waschen, Bleichen oder als Kesselspeisewasser geeignet. Abnorme Mengen von Chloriden (Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium) oder von Sulfaten verursachen die Bildung von harten Seifen bezw. von Kesselstein oder eine Beschädigung der Kesselwandungen, befürdern ein Rosten (Oxydation) von Maschinenteilen etc.

Gewisse gewerbliche Betriebe (Zucker- und Stärkefabrikation, Brennerei und Brauerei, Färbereien etc.) erfordern gerade ein sehr reines Wasser. Ein höherer Gehalt an Chloriden beeinträchtigt z. B. die Zuckerausbeute aus Zuckerrüben oder die Gärung, wie ebenso ein durch organische Schmutzstoffe verunreinigtes Wasser eine fehlerhafte Gärung verursacht etc.

4. Schädlichkeit für den Boden.

Wenn ein mit Abwasser verunreinigtes Bach- bezw. Flusswasser zur Berieselung benutzt wird, so kann sich die Schädlichkeit nach 3 Richtungen geltend machen:

a) dadurch, dass die etwa vorhandenen suspendierten Schlammstoffe, wie Eisenoxydschlamm, aufgeschlämmter Thon, organische Fasern, Asche- und Schlackemasse, den Boden verschlammen bezw. verfilzen und dadurch einerseits denselben mit einer schlechten, die normale Vegetation unterdrückenden Schlammschicht bedecken, andererseits die Poren desselben verstopfen und infolge Verhinderung von Luftzutritt eine Versauerung bewirken;

- b) dadurch, dass sie dem Boden an sich abnorme und giftige Stoffe wie Schwefelverbindungen, Metalloxyde, arsenige Säure, Rhodanammonium (Gaswasser) und Farbstoffe etc. zuführen, welche entweder direkt schädlich für die Pflanzen wirken oder wie die Schwefelverbindungen, Farbstoffe etc. die Oxydationsvorgänge im Boden beeinträchtigen und nach Oxydation dieser Verbindungen schädliche Stoffe liefern;
- c) dadurch, dass sie im gelösten Zustande wie freie Mineralsäuren oder Chloride (Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium) oder wie die Sulfate (Ferrosulfat, Kupfer- und Zinksulfat) bezw. die Nitrate wichtige Pflanzennährstoffe des Bodens wie Kali, Kalk, Magnesia auswaschen und den Boden mit der Zeit hieran berauben. Für die freien Mineralsäuren ist dieses an sich einleuchtend; aber auch kochsalzhaltiges Wasser wirkt ebenso wie chlorcalcium- und chlormagnesiumhaltiges Wasser stärkerlösend auf die Bodenbestandteile des Bodens als reines, destilliertes Wasser (schon von 0,5—1,0 g pro 1 l an), und die Metallsulfate wirken schon in geringster Menge in der Weise nachteilig, dass sie sich mit den kohlensauren, humussauren oder kieselsauren Salzen von Kalk, Magnesia und Kali umsetzen, infolge dessen die leicht löslichen Sulfate der letzteren mit dem Abrieselwasser fortgeführt werden, während die Metalloxyde im Boden zurückbleiben und sich dort anhäufen.

Die Chloride und sonstige nichtabsorbierbare Salze wirken ferner noch in der Weise schädlich, dass sie eine festere Aneinanderlagerung des Thones bewirken und dadurch den Boden dicht schlämmen, welche Eigenschaft sogar bis zur Ertraglosigkeit führen kann (vergl. S. 77).

Um daher die Frage der Beschädigung des Bodens durch ein mit Abwässern verunreinigtes Bachwasser zu beantworten, muss man je nach den obwaltenden Verhältnissen nicht nur den betreffenden Bestandteil bezw. das Salz selbst im Boden vorfinden, sondern auch die dichte Lagerung oder den geringeren Gehalt an Kalk, Magnesia und Kali etc. gegenüber dem in der Nähe befindlichen Boden derselben Art nachweisen, welcher nicht unter dem Einfluss des Abwassers gelitten hat.

Die Probenahme des Bodens wird ganz nach S. 4 ausgeführt; man entnimmt an 4—8 verschiedenen Stellen der fraglichen Fläche Proben des Ober- und Untergrundes, ferner in derselben Weise von höher und womöglich thunlichst nahe gelegenen Flächen (sei es Wiese, Acker oder Wald) mit derselben Bodenart, aber wohin erwiesenermassen das betreffende Wasser nicht gelangt ist oder gelangen kann. Handelt es sich um Beschädigung von Wiesen und kann man in der Nähe von nahe gelegenen, aber nicht mit dem unreinen Wasser berieselten Wiesen mit gleicher Bodenart gesunde Gegenprobe erhalten, so um so besser.

Befindet sich ferner im Untergrund Grundgestein bezw. einzelne Gesteinsfragmente, durch deren Verwitterung der Boden entstanden ist, so werden auch diese sorgfältig gesammelt und mit untersucht, weil sie als Beweis dafür dienen können. ob die abnormen Bestandteile schon im Grundgestein enthalten sind oder nicht.

Ist eine Fläche in verschiedenem Grade durch ein verunreinigtes Wasser verdorben, so werden von den verschiedenartig verdorbenen Stellen Proben entnommen und getrennt für sich untersucht.

Man soll sich nie mit einer einzigen Durchschnittsprobe, weder von verdorbenem noch unverdorbenem Boden begnügen, sondern mehrere, mindestens 2, entnehmen, wenn es sich um eine Parzelle handelt, sonst so viel, als fragliche Parzellen in Betracht kommen.

Die entnommenen Bodenproben werden, wie bei Bodenuntersuchung (S. 6) angegeben ist, gleichmässig für die chemische Untersuchung vorbereitet und kocht man von denselben etwa 100 g mit 150 ccm konzentrierter Salzsäure - 1-250 ccm Wasser 2 Stunden lang unter Ersatz des verdunsteten Wassers. In der salzsauren Lösung werden die Basen, sowohl die von den abnormen Wasserbestandteilen herrührenden, als die natürlich vorhandenen, sowie Schwefelsäure etc. nach S. 25—31 bestimmt.

Chlor bestimmt man nach S. 41 in einer besonderen Portion durch Behandeln von 100 g Boden mit 1000 ccm destilliertem Wasser und Verwendung von 500 ccm des Filtrats. Wird Blei im Boden vermutet, so zieht man zweckmässig mit Salpetersäure aus und verfährt nach S. 44; für den Nachweis von Arsen vergl. S. 169.

Bei Böden, welche durch Chloride oder Sulfate oder Nitrate beschädigt sind, findet man durchweg nur verhältnismässig wenig Chloride oder Schwefelsäure oder Salpetersäure mehr, als in gesunden, nicht beschädigten Böden.

Das erklärt sich dadurch, dass die Chloride als solche nicht vom Boden absorbiert werden und Sulfate und Nitrate sich mit den Bodensalzen umsetzen, so dass die Schwefelsäure bezw. Salpetersäure in Verbindung mit anderen Basen (Kalk etc.) mit dem Abrieselwasser davonfliessen.

5. Schädlichkeit für die Pflanzen.

Wenn ein Grundstück mit landwirtschaftlichen Nutzpflanzen bezw. Bäumen durch irgend ein verunreinigtes Abwasser verdorben ist, so muss sich dieses auch äusserlich an der Vegetation kundgeben, sei es durch dünnen Stand oder Auftreten abnormer Pflanzen (z. B. von Zinkveilchen für mit Zinkverbindungen, von Atriplex hastata für mit Kochsalz verdorbene Böden) oder durch kümmerliche Entwickelung bis zum vollständigen Absterben. Es ist daher genau die Vegetation der fraglichen Flächen mit der von nahe gelegenen, nicht beschädigten Flächen zu vergleichen und sind die Unterschiede festzustellen, weil unter Umständen Abnormitäten durch die Witterung (Frost, Trockenheit etc.) bedingt sein können; andererseits sind die Pflanzen bezw. Bäume auf etwaige durch Pilze oder Insekten verursachte Krankheiten und Abnormitäten zu untersuchen. Wenn ein an Grundnässe leidendes, versumpftes Grundstück vorliegt, kann auch die Abnormität in der Vegetation zum grösseren oder geringeren Teil hierdurch mitbedingt sein.

Wo es ferner möglich ist, soll man sich Aufschluss über das Wachstum der Pflanzen und Bäume, bezw. über die Erträge vor und nach der Einwirkung des verunreinigten Wassers, sei es nach einer sorgfältigen und hinreichend sicheren Buchführung oder durch Zeugenaussagen, verschaffen.

Aber hiermit darf man sich noch nicht begnügen. Wenn eine offenbare Beschädigung der Vegetation vorliegt, welche durch andere Ursachen nicht erklärt werden kann, so muss man die schädlichen Bestandteile des Wassers auch in oder an den Pflanzen nachweisen können.

Zwar gehen manche pflanzenschädliche Bestandteile, z. B. arsenige Säure — sie wirkt desorganisierend auf das Protoplasma der Wurzeln — nur in äusserst geringer Menge in die oberirdischen Pflanzen über, andere schädliche Stoffe, wie Rhodanammonium, erfahren, wenn sie überhaupt aufgenommen werden, alsbald eine Zersetzung, so dass man sie schwerlich in den Pflanzen auffinden wird, aber eine Reihe von derartigen schädlichen Stoffen wird direkt von den Pflanzen aufgenommen und kann darin in erhöhter Menge nachgewiesen werden, so die Chloride, Metallsulfate etc.

Behufs Bestimmung derselben werden zu einer Zeit mit lebhaftem Wachstum (am besten im Juni bis Mitte Juli) gute und hinreichende Durchschnittsproben der Pflanzen bezw. Bäume von den beschädigten und ebenso gleichzeitig von denselben Pflanzen und Bäumen von nicht beschädigten, möglichst nahe gelegenen Grundstücken mit thunlichst derselben Bodenart entnommen und beide in ganz gleicher Weise nach dem Veraschen auf die fraglichen Bestandteile untersucht (vergl. unter "Pflanzenasche" S. 186 u. ff.).

Bei Bäumen sammelt man zweckmässig Wurzeln, Holz, Zweige und Blätter für sich und unterwirft diese getrennt der Untersuchung, ebenso Samen und Knollen bezw. Wurzeln getrennt von Halmen bezw. Blättern. Auch giebt unter Umständen eine Untersuchung der Asche auf Stickstoff, Fett, Holzfaser etc. Aufschluss darüber. wie durch die Einwirkung des verunreinigten Wassers die Qualität der landwirtschaftlichen Nutzpflanzen beeinträchtigt worden ist.

6. Schädlichkeit für das Grund- bezw. Brunnenwasser.

Ein verunreinigtes Bach- oder Flusswasser kann unter Umständen auch dadurch schädlich wirken, dass es in den Boden versickert, weiter ins Grundwasser gelangt und dadurch Brunnen verunreinigt. Dasselbe ist der Fall, wenn das Regenwasser von Schutt- und Schlackenhalden oder Schwefelkiesabbränden oder endlich das Abwasser aus Klär- und Reinigungsanlagen in den Boden versickert.

Man muss in solchen Fällen die fraglichen Bestandteile entweder direkt im Grund- bezw. Brunnenwasser nachweisen können oder wenigstens deren Umsetzungsprodukte. So setzen sich die Metallsulfate bezw. freie Schwefelsäure oder Salzsäure im Boden mit dem kohlensauren Calcium bezw. kohlensauren Magnesium zu Sulfaten der letzteren und unlöslichen Karbonaten der Metalle um, und man wird in solchen Fällen, wenn auch nicht die ursprünglichen Sulfate bezw. freien Säuren. so doch eine erhöhte Menge schwefelsaures bezw. Chlorcalcium oder Chlormagnesium vorfinden.

Selbstverständlich muss man auch hier Grund- und Brunnenwasser von gesundem, nicht infiziertem Boden thunlichst oberhalb der Grundwasserströmung zum Vergleich untersuchen.

Dabei empfiehlt es sich, an mehreren Stellen zwischen dem fraglichen Brunnen und der verunreinigenden Quelle Grundwasserproben zu entnehmen, um den Gang desselben im Boden zu verfolgen und den Zusammenhang zwischen Brunnen und verunreinigender Quelle zu beweisen.

Mit vorstehenden Ausführungen habe ich nur die wichtigsten Gesichtspunkte andeuten wollen, die bei Beantwortung von Fragen, welche die Flussverunreinigung und deren Schädlichkeit betreffen, zu beachten sind. Ebensowenig wie für Vorschriften zur Untersuchung der Schmutzwässer, so ist es auch hier nicht möglich, für alle und jeden Fall allgemein giltige, zu beachtende Regeln zu geben, weil die Verhältnisse gar zu vielseitig sind.

Die chemische Untersuchung selbst bietet in den seltensten Fällen Schwierigkeiten; bezüglich der Schädlichkeit der verunreinigenden Bestandteile der Abwässer sind in des Verfassers Schrift: "Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen etc. Berlin 1887" (neue Auflage in Bearbeitung) weitere Anhaltspunkte enthalten, und wo solche fehlen, da müssen event, direkt neue einschlägige Versuche angestellt werden.

Beschädigungen der Vegetation durch Rauch und Staub.

Neben der Schädigung von Boden und Pflanzen durch Abflusswässer aus Fabriken bilden nicht selten auch die gas- und staubförmigen Produkte besonders der Hüttenwerke Gegenstand von Klagen und Beschwerden der Grundbesitzer in industriereichen Gegenden.

Der Agrikulturchemiker wird daher häufig auch mit dem Nachweis dieser Art Beschädigungen beauftragt, weshalb hier eine kurze Anleitung, wie diese Beschädigungen nachgewiesen werden können, gegeben werden möge.

Je nach der Natur des in einem Hüttenwerk oder einer Fabrik verarbeiteten Rohstoffes, der fertigen Produkte und der Abfallstoffe hat sich die Untersuchung zu richten auf schädliche Gase, wie z. B. Schwefelsäure, schweflige Säure, lösliche Metallsulfate und Metallchloride, Chlor, Salzsäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Fluorwasserstoff oder auf feste staubförmige Körper, wie Metalloxyde, Soda, Kalk, Kohlenteilchen etc.

Nachweis von Beschädigungen durch gasige und saure Bestandteile des Rauches.

Die schädliche Wirkung der sauren Rauchbestandteile beruht nach Jul. v. Schroeder¹) darauf, dass die Säuren bezw. löslichen Metallsulfate und Chloride sich mit den Wasserdämpfen der Luft auf die Blätter, Nadeln und Pflanzenteile niederschlagen, dass dieselben Wasser aus der Pflanzensubstanz anziehen, die Transpiration in den Blättern bezw. Nadeln herabsetzen, somit die normale Wassercirkulation abändern, durch welche Störung bei hinreichend starker und anhaltender Einwirkung die Pflanze oder der Baum schliesslich abstirbt.

Nach C. v. Nägeli²) ist indes die so entzogene Wassermenge (oder bei schwefliger Säure auch die entzogene Sauerstoffmenge) nicht gross genug, um die Wirkungen des Vertrocknens und Absterbens der Blätter hervorzurufen. C. von Nägeli nimmt an, dass die Säure (schweflige Säure) die Lebensthätigkeit des Protoplasmas in den Zellen der Blätter bezw. Nadeln unterdrückt, so dass das Vertrocknen der letzteren nur eine sekundäre Erscheinung ist, welche immer eintritt, wenn in dem Gewebe der Blätter durch irgend eine schädliche Ursache die normalen Prozesse gestört werden.

¹) Landw. Versuchs-Stationen 1872, S. 321, 1873, S. 447 und 1879, S. 392, ferner in Jul. v. Schroeder und C. Reuss, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Berlin 1883.

C. v. Nägeli, Theorie der Gärung. München 1879, S. 86 u. 87.
 Landwirtschaftliche Stoffe, 2. Auflage.

Auf Grund vieler Beobachtungen und Ermittelungen stellen v Schroeder und Reuss in ihrem genannten Werke, und zwar für den Harz, folgende Widerstandsreihe der Waldbäume (von oben nach unten folgend) auf:

- 1. Spitzahorn, Acer platanoïdes,
- 2. Eiche, Quercus-Arten,
- Berg- und Feld-Ahorn, Acer pseudoplatanus campestris,
- Balsam- und Schwarzpappel, Populus balsamifera nigra,
- 5. Aspe, Populus tremula,
- 6. Ulme, Ulma effusa,
- 7. Esche, Fraxinus excelsior,
- 8. Weiss- und Sahlweide, Salix alba und S. caprea,

Fig. 227. Junge, durch saure Ruchgase beschädigte

Blätter der Rotbuche.

9. Akazie, Robinia pseudo-acacia,

- 10 Kastanie, Aesculus hippocastanum,
- 11. Apfelbaum, Pirus malus,
- 12. Winterlinde, Tilia parvifolia,
- 13. Eberesche, Sorbus aucuparia,
- 14. Roterle, Alnus glutinosa,
- 15. Birke, Betula alba,
- 16. Sommerlinde, Tilia grandifolia,
- 17. Hainbuche, Caprinus betulus,
- 18. Rotbuche, Fagus silvatica,
- 19. Vogelkirsche, Prunus avium,
- 20. Kiefer, Pinus silvestris,
- 21. Fichte, Abies excelsa.

Die Eiche ist, wie viele Untersuchungen gezeigt haben, das widerstandsfähigste Laubholz; sie geht am nächsten an die Rauchquelle heran, während Birken, Buchen, besonders aber die Nadelholzarten sich als sehr empfindlich gegen Hüttenrauch erwiesen haben.

Zu den empfindlichsten Bäumen sind auch die Obstbäume zu rechnen, und zwar sind es hier die Pflaumen und Kirschen, welche weniger Rauch vertragen und

schneller leiden, als Äpfel und Birnen. Selbstverständlich leiden die einzelnen Individuen einer und derselben Baumart nicht gleich stark.

Wie unter den Menschen und Tieren z. B. das besser genährte Individuum eine Krankheit abwendet oder übersteht, so widersteht auch das kräftig ernährte Individuum eines Baumes in üppigem Wachstum dem Anprall der schädlichen Dämpfe ohne Zweifel eher, als ein an sich schwächliches Individuum.

So kann es kommen, dass z. B. der eine Apfelbaum bereits abgestorben ist, während ein anderer noch mässige-Wachstum und Fruchtansatz zeigt.

Unter den landwirtschaftlichen Feld- und Gartenfrüchten sind

Kartoffeln und Hackfrüchte am widerstandsfähigsten, dann folgen die Halmfrüchte. von denen das Wintergetreide am meisten aushält; am empfindlichsten sind Klee. Futtergewächse und Gräser im Jugendzustande

Wir hatten Gelegenheit, Untersuchungen von durch Hüttenrauch geschädigten Feld- und Gartenfrüchten auszuführen, welche zeigen, wie verschieden die Grösse der Aufnahme von Schwefelsäure¹) durch dieselben unter sonst gleichen Verhältnissen sein kann.

¹) Bei Garten- und Feldgewächsen ist der Gehalt an Schwefelsäure allerdings auch sehr von der Art der Düngung abhängig.

Es wurden in 1000 Teilen sand- und wasserfreier Blattsubstanz nachstehende Mengen Schwefelsäure (SO_3) gefunden:

	gesund	krank	Differenz zwischen gesund u. krank
Bohnen	6,119	6,561	0,442
Buchweizen	5,175	5,880	0,705
Gras	7,105	8,336	1,231
Roggen	3,684	5,610	1,926
Weizen	2,179	4,412	2,233
Kohl	27,29	30,843	3,553
Hafer	2,926	6,788	3,862
Kartoffeln	13,00	17,500	4,500

Im übrigen muss nochmals betont werden, dass die vorstehende Empfindlichkeitsskala nur einen relativen Wert hat, d. h. dass sie nur da mit einer gewissen

Fig. 228. Ältere durch saure Rauchgase beschädigte Blätter der Rotbuche.

Regelmässigkeit auftritt, wo die Gewächse unter den ihnen günstigen Bedingungen wachsen.

Sind diese Bedingungen je nach Bodenart, Düngung, Witterung etc. für die einzelnen Arten ungünstige, so kommen auch vielfach Abweichungen von vorstehenden Regeln vor.

Vielfach wird geltend gemacht, dass auch, ohne dass äussere Krankheitserscheinungen an den Gewächsen wahrnehmbar seien, bereits eine unsichtbare Beschädigung, eine infolge der gestörten Blattthätigkeit eintretende Zuwachsverminderung (z. B. kleinere Jahresringe bei Holz) eingetreten sein können; dem wenn die Krankheit sich äusserlich auf den Blättern geltend mache, sei schon ein sehr hoher Grad von Erkrankung vorhanden. Es ist das allerdings richtig, aber die Ermittelung solcher Zuwachsverluste, für welche Kraft¹) sogar eine mathematische Formel aufgestellt hat, gehört zu den grössten Schwierigkeiten.

Jedenfalls können derartige Zuwachsverluste (die sogenannten unsichtbaren Schäden) nur von einem erfahrenen Forstmann und Landwirt (bezw. Pflanzenphy-

Fig. 225. Durch saure Rauchgase beschädigte Blätter der Birke.

siologen) beurteilt werden; der Chemiker thut wohl daran, sich hierüber eines Urteils zu enthalten.

R Hartig²) glaubt bei Fichten aus der Rötung der Schliesszellen zu beiden Seiten der Spaltöffnungsapparate auf eine Beschädigung durch schwefligsaure Rauchgase schliessen zu können und zieht sogar diesen mikroskopischen Nachweis der chemischen Untersuchung vor. ja hält letztere Untersuchung selbst für überflüssig Dem gegenüber weist E. Ramaun³) mit Recht darauf hin, dass bisher der Nachweis nicht erbracht ist, dass andere schädigende Einwirkungen nicht auch eine Rötung der Schliesszellen hervorzurufen vermögen, dass das von Hartig gefundene Merkmal bei Fichten wohl ein Hilfsmittel bei dem Nachweis von Rauchbeschädigungen ist, dass dasselbe aber kaum die ehemische Untersuchung ersetzen kann

¹⁾ Zeitschr f. Forst- und Jagdwesen 1887, S. 270.

²⁾ Zeitschr f. Pflanzenkrankheiten 1897, S. 25.

²) Ebendort 1897, S. 27.

4. Der verschiedene Grad der Erkrankung der einzelnen Baumgattungen und Feldfrüchte.

Die einzelnen Baumgattungen und Feldfrüchte sind sehr verschieden empfindlich bezw. widerstandsfähig gegen saure Rauchgase. Manche empfindliche Sorten zeigen schon bei einer geringgradigen Einwirkung eine deutlich wahrnehmbare äussere Erkrankung; andere, weniger empfindliche dagegen können erhebliche Mengen des schädlichen Stoffes in sich aufgenommen haben, ohne dass sie äusserlich die schädliche Einwirkung erkennen lassen.

Fig. 226. Durch saure Rauchgase beschädigte Blätter der Eberesche.

Im allgemeinen kann man die Behauptung aufstellen, dass die Widerstandsfähigkeit der Pflanzen beeinflusst wird durch die der betreffenden Pflanze mehr oder weniger zusagende Bodenbeschaffenheit und die klimatischen Verhältnisse, dass also diejenigen Pflanzen die grösste Widerstandsfähigkeit zeigen, welche unter normalen Verhältnissen für den betreffenden Boden und das betreffende Klima am besten passen.

Welches auch die Ursache der Einwirkung der sauren Rauchgase sein mag, jedenfalls kann an der Schädlichkeit derselben nicht gezweifelt werden. Aber auch hier hat man für den Nachweis dieser Beschädigungen eine Reihe von Umständen zu beachten, um in der Beurteilung nicht fehl zu gehen.

Vorprüfung und Ortsbesichtigung.

Behufs Nachweises dieser Beschädigungen ist zunächst

1. die richtige Zeit der Besichtigung und Probenahme zu beachten.

Da die durch saure Rauchgase und Metalldämpfe bewirkten Beschädigungen die grösste Ähnlichkeit mit vergilbten Blättern oder mit durch Nachtfrost oder Dürre bewirkten Beschädigungen haben, so muss die Besichtigung und Probenahme zu einer Zeit stattfinden, wo lebhaftes Wachstum vorhanden ist und wo keine Nachtfröste oder grosse Trockenheit eingewirkt haben. Die passendste Zeit wird daher im allgemeinen im Juni und Anfang Juli sein. Aber auch dann hat man sich stets darüber Rechenschaft zu geben, ob für die Zeit und die Gegend Nachtfröste oder anhaltende Dürre ausgeschlossen waren. Der Probenahme hat alsdann eine genaue Besichtigung und Untersuchung der äusseren Vegetationsverhältnisse in nächster und weiterer Umgebung der fraglichen schädlichen Quelle voranzugehen. Dabei sind

2. die herrschenden Windverhältnisse der Gegend zu berücksichtigen.

Wenn nämlich, wie durchweg in Deutschland, Süd-, Südwest- und Westwinde vorherrschen, so muss sich die Beschädigung auch vorwiegend nach der entgegengesetzten Richtung, also im Osten bis nach Norden hin, stärker geltend machen als in der anderen Richtung von der fraglichen Rauchquelle aus; dieses um so mehr, als die Süd- bis West- und nördlichen Winde durchweg feuchter als die östlichen Winde zu sein pflegen und auf diese Weise ebenfalls stärker einwirken. In enggeschlossenen Thälern folgen die Rauchgase indes nicht immer den allgemein wehenden Winden, sondern je nach den Verhältnissen einer oder nur zwei Richtungen, wobei sich dieselben meistens an einer oder einigen Stellen vorwiegend niederschlagen.

Auch in freier Ebene schlagen sich die Rauchgase bei feuchter und drückender Luft nicht selten regelmässig an bestimmten Stellen nieder und rufen dort vorwiegend Beschädigungen hervor, während näher und entfernter liegende Stellen verschont bleiben bezw. äusserlich keine Beschädigungen wahrnehmen lassen.

Vor allen Dingen sind:

8. die äusseren Merkmale und Erscheinungen der Vegetation zu beachten und zu verzeichnen.

Auf Rasenflächen zeigen sich bei Beschädigungen durch saure Rauchgase oft gelb bis braun gefärbte Stellen, auf denen der Graswuchs entweder ganz zerstört ist, oder auf denen sich die einzelnen Halme durch ein rostfleckiges, gelbe-Aussehen von gesunden Halmen unterscheiden.

Bei Baum-Beschädigungen ist die Rinde der Stämme, welche der fraglichen schädlichen Quelle zugekehrt ist, nicht selten schwarz gefärbt, korrodiert oder gar zum Teil ganz abgefressen, während auf der Schutzseite normale Beschaffenheit vorhanden sein kann.

Die Kronen der Bäume sind bei stärkeren Einflüssen abgestorben, die Zweige entblättert und geschwärzt.

Vorwiegend aber sind es die Blätter bezw. Nadeln der Bäume, Gartenund Feldfrüchte, auf deren Aussehen man zu achten hat.

Besonders charakteristisch sind hier die gelbbraun erscheinenden Ränder der Blattspreiten und die zwischen den Blattnerven vorhandenen, ebenso gefärbten grösseren oder kleineren Flecken, welche nicht selten an ihren Grenzen einen dunkler gefärbten Rand haben.

Bei intensiverer Einwirkung ist oft das ganze Blatt bis auf einen schmalen Streifen der Mittelrippe gelb gefärbt.

Das Laub der Nadelhölzer ist besonders empfindlich gegen schädliche Gase, denn bei ihnen findet man zuerst deut-Anzeichen liche einer Schädigung. Vielfach sind die Zweige ganz von Nadeln entblösst oger, letzteren stechen die auffallend durch ihre gelben Spitzen gegen die gleichmässig tiefgrüne Farbe gesunder Exemplare ab.

Nachfolgende Zeichnungen geben ein Bild
von dem äusseren Aussehen solcherweise beschädigter Blätter, wie
sie in dem wertvollen
Werk: "Die Beschädigung
der Vegetation durch
Rauch" von Jul. von

Fig. 984. Durch Rauch beschädigtes Blatt der Eiche.

Schroeder und C. Reuss, Berlin 1883, abgebildet sind.

Die Abbildungen Fig. 224 Blatt von Eiche, Fig. 225 (S. 676) von Birke, Fig. 226 (S. 677) von Eberesche, Fig. 227 und 228 (S. 678 u. 679) von Rotbuche, Fig. 229 (S. 680) von Linde, Fig. 230 schwächer, Fig. 231 (S. 680) stark beschädigte Fichte, Fig. 232 (S. 681) stark beschädigte Kiefer, Fig. 233 (S. 681) Lärche die hellen Stellen der Nadeln sind gelb bis rotbraun und bedeuten die Beschädigungen — sind nach der Natur, von Rauchverletzungen im Harz durch schweflige bezw. Schwefelsäure herrührend, aufgenommen, während Fig. 234 (S. 681) Blatt des Apfelbaumes, Fig. 235 Blatt des Birnbaumes und Fig. 236 (S. 682) vom Kirschbaum durch Salzsäure bewirkte Verletzungen in der Nähe einer Fabrik, welche Kochsalz auf Salzsäure und Natriumsulfat verarbeitete, darstellen.

Hier sehen die Salzsäureverletzungen allerdings etwas anders aus, als die Verletzungen durch Schwefelsäure bezw. schweflige Säure; indes haben v. Schroeder und Reuss bei eigenen künstlichen Versuchen über die Einwirkung von schwefliger und Schwefelsäure auf Blätter ganz ähnliche Randverletzungen erhalten.

- - -

Fig. 229. Durch saure Rauchgase beschädigtes Blatt der Linde.



Fig. 230. Zweig einer schwach beschädigten Fichte.

Flg. 231. Zweig einer stark beschädigten Fichte.

Stehen aber die Gewächse unter den gleichen und günstigen Verhältnissen, dann ist die vorstehende Empfindlichkeitsskala insofern für die praktische Begut-

Fig. 233. Zweig von Lärche.

Fig. 232. Zweig von Kiefer: (Blätter bezw. Nadeln Fig. 224—283 sämtlich durch schweftige Säure bezw. Schwefelsäure beschädigt.) Fig. 234. Blatt des Apfelbaums (durch Salzsäure beschädigt)

achtung von Bedeutung, als darnach im allgemeinen die einzelnen Bäume und Pflanzengattungen erkrankt sein müssen.

die Asche mit Salzsäure zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, teilt die Lösung in 2 Teile und bestimmt wie vorhin in der einen Hälfte die Schwefelsäure, in der anderen die Metalle.

Man erfährt auf diese Weise die Menge des unlöslichen Schwefels und der unlöslichen Metalle, welche in Form von Oxyden oder Schwefelverbindungen einen Anhaltspunkt für die Menge des vorhandenen Flugstaubes geben. Letztere geht durchweg mit der vorhandenen Schwefelsäure parallel.

Auch hat es nach verschiedenen vergleichenden Bestimmungen keinen Einfluss auf die Schlussfolgerungen, ob man nur die in Wasser lösliche Schwefelsäure bezw. Schwefelverbindungen oder den Gesamt-Schwefel zu Grunde legt; denn die Beziehungen im Gehalt zwischen "krank" und "gesund" bleiben dieselben. So fand Verfasser an Schwefelsäure für die sandfreie Trockensubstanz der Blätter bezw. Nadeln:

	Fichte		Birnbaum		Pflaumenbaum	
	krank	gesund	krank	gesund	krank	gesund
	0,	0′0	0/0	°/o	0/0	0,0
1. Durch Einäschern mit Soda	0,695	0,501	0,404	0,300	0,523	0,420
2. Durch Ausziehen mit Wasser	0,664	0,282	0.389	0,149	0,507	0,223.

Hier stellt sich sogar das Verhältnis der in Wasser löslichen Schwefelsänre zwischen krank und gesund als ein weiteres heraus, wie bei der Gesamt-Schwefelsäure, was darauf hinzudeuten scheint, dass durch die Einwirkung der Säure-Dämpfe der Lebensprozess in den Blättern bezw. Nadeln gestört wurde, infolge dessen nicht soviel Schwefelsäure zu unlöslichen organischen Verbindungen umgewandelt worden ist.

c) Bestimmung der Asche und der Kohlensäure derselben. Das Eindringen der Säuren von aussen in die Blätter bezw. Nadeln hat häufig ein Nachwandern von Basen aus dem Innern in letztere zur Folge, wodurch einerseits der Aschegehalt in den erkrankten Blättern bezw. Nadeln erhöht, andererseits der Kohlensäuregehalt der Asche unter Umständen vermindert werden kann.

Verfasser fand z. B. bei einer gleichzeitig durch schweflige Säure bezw. Schwefelsäure und durch Salzsäure aus einer chemischen Fabrik verursachten Beschädigung unter anderen für die sandfreie Trockensubstanz der Blätter:

	Gesamtasche (kohle- und sandfrei)	Schwefelsäure	Chlor	Kohlensäure in d. Asche von 100 Trocken- substanz	Kohlensäure in Prozenten der Asche	
	%	%	%	910	°/•	
1. Weinstock, krank	. 11,73	1,075	0,827	0,818	6,97	
, gesund	9,34	0,477	0,192	1,304	13,97	
2. Weiden, krank	. 10,17	2,202	0,998	0,364	3,58	
" gesund .	. 8,89	1,303	0,446	1,271	14,30	
3. Salatbohnen, krank	. 17,07	0,939	1,567	0,612	3,58	
, gesund	. 13,76	0,336	0,558	1,339	9,66	

Es kann daher unter Umständen die Bestimmung der Gesamtasche und der Kohlensäure in letzterer mit als Anhaltspunkt dienen, ob eine Säurebeschädigung vorliegt.

Für Bestimmung der Asche verfährt man nach S. 187. Man äschert 10 g der feingepulverten Substanz ein und erhitzt so lange, bis die Asche weiss gebrannt ist. Alsdann wird die Asche mit kohlensaurem Ammon durchfeuchtet, zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde erwärmt, bis alles kohlensaure Ammon verjagt ist, nach dem Erkalten gewogen und in der Asche in irgend einem Kohlensäure-

Bestimmungsapparat entweder indirekt aus dem Gewichtsverlust oder auch durch Auffangen in Kalilauge (S. 17, 4β) die Kohlensäure bestimmt.

Die salzsaure Flüssigkeit dient dann nach S. 685 weiter zur Bestimmung des Sandes (und event. der Kohle).

Es trifft aber nicht immer zu, dass die solcherweise durch Säuren beschädigten Blätter bezw. Nadeln mehr Asche und weniger Kohlensäure in letzterer enthalten; 1) man kann daher im Falle des Nichtzutreffens nicht schliessen, dass keine Säure- bezw. Rauchbeschädigung stattgefunden hat. Wenn nämlich die Beschädigung schon tief eingegriffen hat und das Wachstum des Baumes bezw. der Pflanze längere Zeit stark gestört worden ist, so wird die Pflanze nicht mehr imstande sein, das Missverhältnis zwischen Basen und Säuren in den Blättern bezw. Nadeln auszugleichen.

Man kann auch einwenden, dass die erhöhte Menge Asche und Schwefelsäure durch eine Mehraufnahme von Alkali- und Erdalkalisulfaten bedingt worden ist.

Es wird aber bei wirklichen Säurebeschädigungen sich immer herausstellen, dass der Mehrgehalt an Schwefelsäure gegenüber "gesunden" Pflanzen auch in Prozenten der Asche bestehen bleibt.

2. Bei Beschädigung durch Salzsäure bezw. Chlor.

Bei Beschädigung der Vegetation durch Salzsäure bestimmt man das Chlor, indem man 10 g lufttrockne, feingepulverte Substanz wie vorstehend nach S. 684 1 a mit 50 ccm einer $5\,^0/_0$ igen Lösung von Natriumkarbonat versetzt, wie dort einäschert, aber die Asche mit salpetersäurehaltigem Wasser aufnimmt und im Filtrat das Chlor wie üblich mit Silbernitrat fällt.

Da die hier in Betracht kommenden Chlorverbindungen — auch die Metall-Chloride mit Ausnahme etwa von Chlorblei — in Wasser löslich sind, so kann man bei Salzsäurebeschädigungen ganz von der Bestimmung des Chlors in der wässerigen Lösung absehen.

Wie eine Beschädigung durch Salzsäure, so ist auch diejenige durch freies Chlor, welches bei der Chlorkalkfabrikation entweichen kann, nachzuweisen. Im freien Zustande wirkt das Chlor durch Zerstörung des Chlorophylls stärker schädlich als Salzsäure, es geht aber durch den Wasserdampf der Luft bald in letztere über und wirkt dann wie diese.

Bei Salzsäurebeschädigungen in der Nähe von Salinen oder der See kann geltend gemacht werden, dass der erhöhte Gehalt an Chlor in den Gewächsen auch durch Verwehen von kochsalzhaltigem Wasser bedingt wird. Dieses muss sich alsdann durch einen gleichzeitig erhöhten, dem Chlor entsprechenden Gehalt der Blätter bezw. Nadeln an Natron geltend machen. Man bestimmt für den Zweck in der Asche — selbstverständlich in der ohne Zusatz von Soda dargestellten Asche — den Gehalt an Natron nach S. 31.

8. Untersuchung auf Arsen.

Wenn in den Rauchgasen auch flüchtige Arsen-Verbindungen vorkommen, oder wenn letztere mit dem Flugstaub auf die Gewächse aufgetragen sein sollten, so ist auch eine Bestimmung des Arsens von Belang. Man zieht alsdann 50 oder 100 g der feingepulverten lufttrocknen Substanz mit chemisch reiner — gleichzeitig

¹⁾ Vergl. E. Fricke, Landw. Versuchs-Stationen Bd. 34, S. 277.

An solchen Orten, an denen die Blätter die oben beschriebenen Erscheinungen zeigen, die auf eine Erkrankung durch äussere Einflüsse schliessen lassen, nimmt man von jeder Art der in Frage kommenden Pflanzen und zwar von verschiedenen Stellen diejenigen Blätter nebst den fleischigen Blattstielen, welche jene vorher beschriebenen Merkmale tragen, und zwar so viel, dass das Gewicht derselben etwa $^{1}/_{2}$ —1 kg beträgt.

Charakteristisch für die Rauchbeschädigungen ist meistens, dass beim Abbrechen der Blätter und Zweige die Hände stark geschwärzt, dagegen bei gesunden Bäumen und Pflanzen nur schmutziggrau werden.

Von Bäumen nehme man die Proben möglichst aus der Krone und von den Spitzen der Zweige, von Feldfrüchten ganze Pflanzen, jede Art für sich, von mehreren Stellen der fraglichen Grundstücke.

Man entnimmt die ersten Proben in der schädigenden Nähe der Rauchquelle, weitere in der 2. oder 3. Zone in grösserer Entfernung von derselben, bezw. von den Grundstücken, für welche die Säurebeschädigung in Betracht kommt, verfolgt dann die Vegetation in derselben Richtung von der Fabrik, bis man an Stellen kommt, wo äussere Krankheitserscheinungen gar nicht mehr zu bemerken sind, sondern ein gesundes kräftiges Wachstum vorhanden ist.

Hier entnimmt man von ganz denselben gleichalterigen Baumarten, Feldoder Gartenfrüchten, welche an den fraglichen Stellen als beschädigt angesehen worden sind, gesunde Gegenproben, indem man jedesmal den Standort, die Enfernung von der Rauchquelle, Windrichtung und Vegetationsperiode etc. notiert.

Die gesunden Gegenproben werden von denselben Arten auf thunlichst derselben Bodenart entnommen. Weil dieses aber nicht immer angeht, und häufig der Einwand gemacht wird, dass der erhöhte Gehalt an Säure (Schwefel- oder Salzsäure) von einem Mehrgehalt des Bodens herrühren könne, so empfiehlt es sich, stets an den Stellen, wo die Pflanzen- bezw. Blattproben entnommen werden, auch Bodenproben zu entnehmen und zwar von Ober- und Untergrund, von letzterem jedesmal bis zur Tiefe der Wurzeln, also auf Wald- und Obstbaumparzellen bis zu 1 m Tiefe.

Bei Feld- und Gartengewächsen ist dazu auch die Art und Menge der vorhergegangenen Düngung zu vermerken.

Die so entnommenen Proben werden im Laboratorium in üblicher Weise für die Analyse vorbereitet; man lässt sie in einem säurefreien Raum an der Luft abtrocknen, verfährt mit dem Boden nach S. 24 und ff., während die Blatt- und Pflanzenproben bei $50-60^{\circ}$ vorgetrocknet und mittelst der Schrotmühle (S. 234) gepulvert werden.

Chemische Untersuchung der entnommenen Pflanzenteile.

1. Bei Beschädigung durch Schwefelsäure und schweflige Säure.

Da die Säure nach den Versuchen von Stöckhardt und v. Schröder in die Blätter eindringt, bezw. von diesen aufgenommen wird, so müssen die solcherweise beschädigten Blätter bezw. Pflanzen einen erhöhten Gehalt an Schwefelsäure aufweisen.

In den meisten Fällen genügt es:

a) Die Gesamtmenge an Schwefelsäure + Schwefel zu bestimmen. Für den Zweck werden 10 g der lufttrocknen, feinpulverigen Substanz mit 50 ccm einer Sodalösung, welche 50 g reines wasserfreies Natriumkarbonat für 1 l enthält, in einer Platinschale gut gemischt, zur Trockne verdampft und über einer Spiritusflamme ¹) verkohlt.

Die verkohlte Masse wird nach S. 187 mit Wasser ausgelaugt, die ausgelaugte Kohle vollständig verbrannt, Lösung + Asche mit soviel schwefelsäurefreier Kaliumpermanganatlösung²) vermischt, dass die Flüssigkeit dauernd gefärbt bleibt, um das gebildete Schwefelnatrium in Sulfat überzuführen, dann unter Zusatz von Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, um die Kieselsäure abzuscheiden, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert und im Filtrat die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum gefällt, indem man den erhaltenen Niederschlag wie üblich durch Auskochen mit Salzsäure reinigt.

Der nach Aufnehmen der Asche mit Salzsäure auf dem Filter verbleibende Rückstand dient zur Bestimmung des Sandes, indem man ihn mit mässig konzentrierter Lösung von Soda und Ätznatron auskocht, filtriert und einäschert.

Die Menge der vorhandenen Schwefelsäure wird auf sand- und wasserfreie Substanz umgerechnet.

Diese wie die anderen Untersuchungen werden stets ganz gleichmässig bei kranken wie gesunden Gegenproben ausgeführt.

b) Bestimmung der in Wasser löslichen Schwefelsäure bezw. des anhängenden Flugstaubes. Bei Begutachtungen von Rauchschäden wird nicht selten eingewendet, dass die Bestimmung der Schwefelsäure nach vorstehendem Verfahren unzulässig sei, weil dieselbe nicht bloss die fertig gebildete Schwefelsäure, auf welche es hier allein ankomme, einschliesse, sondern auch den an Eiweiss oder Metallen gebundenen Schwefel. Wenngleich durch nichts erwiesen ist, dass die durch die Blätter aufgenommene schweflige Säure oder Schwefelsäure als solche bestehen bleiben und die letztere nicht ebenso wie die durch die Wurzeln aufgenommene Schwefelsäure zu organischen Verbindungen reduziert wird, so empfiehlt es sich doch, unter Umständen auch eine Bestimmung der in Wasser löslichen Schwefelsäure vorzunehmen und damit eine Bestimmung der löslichen und unlöslichen Metalle zu verbinden. Man erfährt auf diese Weise auch, ob neben den Säuren lösliche Metallsulfate bezw. Metallchloride und weiter Flugstaub eingewirkt haben. Denn fast stets kommt neben den Rauchgasen auch Flugstaub in Betracht. Behufs Nachweises dieser Bestandteile werden 25--50 g der feingepulverten Substanz nach S. 192 zuerst mit Wasser ausgewaschen und die wässrige Lösung in zwei Teile geteilt; die eine Hälfte verdampft man unter Zusatz von kohlensaurem Natrium bis zur deutlich alkalischen Reaktion zur Trockne, äschert ein und verfährt wie unter a) zur Bestimmung der Gesamt-Schwefelsäure.

Die andere Hälfte wird für sich oder unter Zusatz von etwas Salpeter eingedampft und eingeäschert, um in der Asche die löslichen Metallverbindungen Blei, Kupfer, Zink etc.) wie üblich (vergl. S. 190) zu bestimmen.

Den Rückstand von der Behandlung mit Wasser durchfeuchtet man mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium wie unter a), trocknet, verascht, verdampft

¹⁾ Da Leuchtgas häufigenicht unwesentliche Mengen Schwefelverbindungen enthält, die möglicherweise als Verbrennungsprodukte (schweflige und Schwefelsäure) in den Schaleninhalt gelangen können, wird die Veraschung zweckmässig über einer Spiritusflamme aus reinem nicht denaturierten Spiritus vorgenommen.

²⁾ Vergl. Schmitz-Dümont, Tharander forstw. Jahrbücher 1896, S. 1. Beim Einäschern unter Zusatz von Natriumkarbonat bilden sich wechselnde Mengen von Schwefelnatrium.

Wenn in einer Waldparzelle unter sonst gleichen Verhältnissen die Eichen oder Buchen mehr erkrankt und abgestorben sind als die Nadelhölzer, oder desgleichen in einem Obsthof die Apfelbäume mehr als die Pflaumenbäume, so ist entweder eine Rauchbeschädigung durch saure Dämpfe ausgeschlossen oder es sind neben dieser noch andere Ursachen der Erkrankung vorhanden.

Die durch schwestige Säure, Schweselsäure oder Salzsäure oder Metallvitriole bewirkten braunen Ränderungen und Flecken der Blätter bezw. Nadeln sehen sich äusserlich mehr oder weniger gleich, d. h. man kann aus den äusseren Erscheinungen nicht schliessen, ob eine Beschädigung durch Salzsäure oder Schweselsäure vorliegt (vergl. S. 675).



5. Grad der Erkrankung je nach der Entfernung von der Rauchquelle.

Der Grad der Erkrankung der Gewächse muss, wie schon unter 2, S. 674 geltend gemacht ist, da am stärksten sein, wo sich die Rauchgase am meisten und im konzentriertesten Zustande niederschlagen. Die Beschädigung tritt daher naturgemäss in der Nähe der Rauchquelle stärker hervor, als weiter entfernt. Häufig beobachtet man 3 oder mehr Zonen um die Rauchquelle herum. In der ersten ist alles abgestorben, in der zweiten weiteren Entfernung zeigen die Bäume schon vielfach trockne Kronen und Aste, während die Blätter und Nadeln die äusseren Krankheitserscheinungen deutlich hervortreten lassen; in der dritten Zone fangen nur letztere Erscheinungen an, an Blättern und Nadeln sich eben bemerkbar zu machen

In nächster Nähe der Rauchquelle machen Schwefelsäure und lösliche Metallvitriole, wenn solche vorhanden sind, sich am stärksten geltend, weil sie als die specifisch schwersten Bestandteile der Rauchgase sich am ersten niederschlagen.

Mit der grösseren Entfernung von der Fabrik muss dann auch der Gehalt der Gewächse an dem schädigenden Bestandteil abnehmen. Dieses pflegt auch durchweg der Fall zu sein; so fanden wir z. B. bei durch Rauchgase einer Zinkblende-Rösthütte verursachter Beschädigung in derselben Richtung von letzterer für 1000 Teile sandfreie Pflanzentrockensubstanz an Schwefelsäure (SO₃) in einer Entfernung von:

•	25 Minuten		4:	Minuten	73 Minuten von der Fabrik		
	Eiche	Weimutskiefer	Eiche	Weimutskiefer	Eiche	Weimutskiefer	
Blätter	8,26	6,98	5,60	5,46	4,92	3,89	
Junge Zweige	2,85	2,42	2,44	2,48	2,48	1,94	

Auch dieser Grad der Erkrankung und der verschiedene Gehalt an dem schädigenden Bestandteil je nach der Entfernung von der Rauchquelle kann als Anhalttpunkt mit dienen zur Entscheidung der Frage, ob eine Rauchbeschädigung vorliegt oder nicht. Denn wenn die Beschädigung durch andere Ursachen bewirkt worden ist, muss der Gehalt an dem vermuteten schädigenden Bestandteil in einer geringeren oder grösseren Entfernung von der schädigenden Quelle mehr oder weniger gleich sein.

6. Sonstige abnorme Erscheinungen an den Gewächsen.

Neben den vorstehenden Erscheinungen ist weiter zu beachten, ob sich an den Bäumen und Pflanzen bezw. deren Blättern sonstige Krankheitsursachen entdecken lassen; denn ausser Nachtfrost und Dürre, wie schon unter 1, S. 674 erwähnt, vermögen auch Insekten (wie Aphis cerasi Kirschblattlaus, Rhynchites alliariae Blattrippenstecher, Chrysomela populi Pappelblattkäfer, Chermes laricis Lärchenblattlaus und Tinea laricinella etc.) oder Pilze (wie die Blattrostarten etc. Peronospora bezw. Phytopthora bei Kartoffeln etc.) Erkrankungen an den Blättern hervorzurufen. welche äusserlich auf den ersten Blick die grösste Ähnlichkeit mit Säurebeschädigungen haben.

Man muss daher bei der Besichtigung an Ort und Stelle auf derartige Vorkommnisse Rücksicht nehmen und später im Laboratorium die entnommenen Proben einer mikroskopischen Untersuchung unterwerfen, ob sich Reste von Insekten bezw. Pilze an den Blättern bezw. den erkrankten Stellen nachweisen lassen.

Wenn letzteres der Fall ist, dann müssen diese Erkrankungen auch anderswo und in einem grösseren Umkreise der Rauchquelle auftreten; denn Insekten- und Pilzkrankheiten beschränken sich durchweg nicht auf einen kleinen Raum um eine Fabrik herum.

Ferner sei noch darauf hingewiesen, dass nach unseren Versuchen Sodaund Kalkstaub an Blättern ebenfalls Verletzungen, braune Flecken und Ränderungen (bezw. gelbe Spitzen bei den Nadelhölzern) hervorrufen, welche den durch die sauren Rauchgase hervorgerufenen ähnlich sind.

Probenahme.

Nachdem man sich über alle vorstehenden Punkte Rechenschaft gegeben hat, schreitet man zur Probenahme der Gegenstände für Zwecke der chemischen Untersuchung.

wie alle anderen verwendeten Reagentien — auf Arsen zu prüfender Salzsäure von 1,10—1,12 specifischem Gewicht unter Verdünnen mit Wasser (1:3) aus, sowie unter Zusatz von chlorsaurem Kalium, und verfährt mit dem salzsauren Auszuge nach S. 169.

4. Beschädigung durch Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Stickstoffsäuren.

Diese Art Beschädigungen gehören zu den Seltenheiten und sind auch bis jetzt noch wenig untersucht.

Ammoniak kann mitunter in grösseren Mengen infolge von Betriebsstörungen bei der Ammoniakdestillation aus Gaswasser oder in Ammoniak-Soda-Fabriken etc. auftreten; man hat alsdann vereinzelt eine Beschädigung der in der Nähe stehenden, von den Dämpfen bestrichenen Bäume etc. beobachtet. Dasselbe ist der Fall bei Verflüchtigung von Schwefelwasserstoff von Schlackenhalden, aus Gasfabriken, durch Verarbeitung von Sodarückständen etc.

Derartige Beschädigungen durch die chemische Analyse nachzuweisen, ist bis jetzt nicht unternommen bezw. gelungen, denn die Einwirkungen finden meistens nur vorübergehend statt, so dass etwa ein erhöhter Gehalt au Stickstoff oder Schwefel in den Blättern bezw. Nadeln nicht wohl anzunehmen ist.

Nach einigen hiesigen Versuchen!) wirkt Ammoniak in der Luft in der Weise auf die Blätter der Bäume, dass die Randungen zunächst anfangen sich zu bräunen und diese Bräunung nach und nach das ganze Blatt überzieht; bei starker Einwirkung erscheint letzteres ganz geschwärzt. Ammoniak ruft solche Wirkung schon in einer Menge von 0,1 mg für 1 l Luft hervor; junge Blätter leiden viel eher als ältere. Auch hier erwies sich wie gegen saure Rauchgase die Eiche als am widerstandsfähigsten.

Schwefelwasserstoff ist nicht so schädlich wie schweflige Säure und Schwefelsäure.

Die Stickstoffsäuren?) (Salpetersäure, Untersalpetersäure, salpetrige Säure), welche mitunter bei der Fabrikation von Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure etc. in die Luft entweichen, wirken in ähnlicher Weise auf die Vegetation, wie die schweflige Säure und die Salzsäure. Diese Wirkung giebt sich äusserlich in dem Auftreten brauner bezw. gelber Flecken und Ränder bezw. gelber Nadelspitzen zu erkennen. Unter Umständen wird das äussere Krankheitsbild durch einen höheren Gehalt an Stickstoff und Asche in den beschädigten Blattorganen zum Vergleich mit gesunden eine Bestätigung finden können.

5. Beschädigung durch Flusssäure.

In der Nähe von Fabriken, welche Fluorverbindungen verarbeiten bezw. Fluorwasserstoffsäure darstellen, pflegt der letzteren ebenso wie den genannten Mineralsäuren eine pflanzenschädliche Wirkung zugeschrieben zu werden. Dasselbe ist der Fall bei Superphosphatfabriken, welche Fluor-haltige Rohphosphate verarbeiten. In den Fabriken (Düngerfabriken), welche gasförmige Fluorwasserstoffsäure entwickeln, giebt sich letztere ausser durch den Geruch auch dadurch zu erkennen, dass die Fensterscheiben in den Fabriken blind (geätzt) sind, bezw. neue Fensterscheiben innerhalb 8—14 Tagen blind werden.

Eine Prüfung der Schädlichkeit der Flusssäure für die Vegetation an der hiesigen Versuchs-Station³) ergab die ausserordentliche Giftigkeit derselben für das Wachstum der Pflanzen. Die äusseren Krankheitserscheinungen sind dieselben wie bei den Beschädigungen durch schweflige Säure und Salzsäure.

¹⁾ Landw. Jahrbücher 1892, 8. 421.

²) Ebendort 1894, S. 1031.

⁸) Denkschr. d. landw. Versuchs-Station Münster i. W. 1896, S. 204.

Dasselbe fand W. Schmitz-Dumont, 1) der in seinen Versuchen unter einer geschlossenen Glasglocke 1/10000 Volumen HFl in der Luft anwendete. Fichten zeigten schon nach 2 maliger einstündiger Einwirkung alle ausseren Erscheinungen einer Rauchgaseinwirkung wie durch schweflige Säure. Eichen wie Ahorn erwiesen sich auch hier als viel widerstandsfähiger.

In derselben Weise wirkte eine Verdünnung von $^1/_{800000}$ HFl in der Luft bei öfterer und längerer, nämlich 6—10 maliger Einwirkung während eines Monats.

6. Beschädigung durch Asphaltdämpfe.

Eine Beschädigung der Vegetation durch Asphaltdämpfe ist früher von H. Alten und W. Jännicke²) und später von P. Sorauer³) beobachtet worden. Dieselbe ist nach letzterem gekennzeichnet durch eine schwarze Verfärbung des Laubes, wie sie bisher bei keiner anderen Rauchbeschädigung beobachtet worden ist. Einige Pflanzen zeigen auch eine weissliche Färbung. Der Vorgang der verschiedenen Verfärbung ist nach Sorauer der gleiche, nämlich eine Korrosion der Epidermis; je nach der Stärke der Einwirkung, der Art und individuellen Beschaffenheit der Pflanze und vielleicht auch je nach der Art des zur Verwendung kommenden Asphaltes ist die Erscheinung verschieden.

Untersuchung des Bodens.

Wie oben bemerkt, empfiehlt es sich, den Boden, der an denselben Stellen wie die Pflanzen entnommen wurde, ebenfalls auf die Bestandteile, welche in den Blättern und Nadeln bestimmt wurden, also Schwefelsäure oder Chlor etc., zu untersuchen, um zu ermitteln, ob der mit kranken Pflanzen bestandene Boden entsprechend mehr als der mit gesunden Pflanzen bestandene Boden an den fraglichen Bestandteilen enthält.

Die Bestimmung der Schwefelsäure bezw. des Chlors im Boden geschieht bei Anwendung von 50—100 g nach S. 30 bezw. nach S. 41, die der Metalle nach S. 44 und 190; arsenige Säure wird wie vorhin in 500—1000 g Boden nach S. 169 bestimmt.

Machen sich in dem mit kranken Bäumen bezw. Pflanzen bestandenen Boden gegenüber dem mit gesunden Bäumen und Pflanzen bestandenen Boden dieselben Unterschiede geltend wie bei den Gewächsen, und zwar im Obergrunde mehr als im Untergrunde, so kann dieser Befund, wenn sich für den erhöhten Gehalt keine andere Ursache als die Rauchquelle finden lässt, mit zur Bekräftigung der für die Gewächse gefundenen Resultate dienen.

Rührt der erhöhte Gehalt des Bodens an löslichen Sulfaten und Chloriden aus anderen Quellen her, so ist Vorsicht in der Schlussfolgerung zu empfehlen und nur auf eine Rauchbeschädigung zu erkennen, wenn die äusseren Erscheinungen der Vegetation hierüber keinen Zweifel lassen.

In den meisten Fällen wird man aber einen solchen Mehrgehalt, wenigstens an den Säure-Bestandteilen des Rauches im Boden nicht finden, weil diese von den denselben bedeckenden Pflanzen aufgefangen und während der Vegetationszeit wirklich aufgenommen werden. Auch für die festen Bestandteile des Rauches bezw. des Flugstaubes wird sich nur bei längerer und stärkerer Einwirkung ein Mehr-

¹⁾ Tharander forstl. Jahrbücher 1896, S. 1 und 50.

²⁾ Zeitschr. f. Pflanzenkrankheiten 1891, S. 156, und 1892, S. 33.

⁸⁾ Ebendort 1897, S. 10 und 84.

gehalt im Boden nachweisen lassen, weil sie entweder von der Vegetationsdecke aufgefangen oder durch Regen oder Schneewasser abgespült werden.

Untersuchung der Rauchgase und Brennstoffe.

Nach den Untersuchungen von Jul. v. Schroeder (l. c.) vermag schon ein Gehalt von $^{1}/_{54000}$ schwefliger Säure in der Luft die Pflanzen innerhalb kurzer Zeit nachdrücklich zu schädigen. Gegen Salzsäure sind die Pflanzen nicht so empfindlich; bei $^{1}/_{10000}$ schwefliger Säure und Salzsäure rief erstere nach einer täglichen 1 stündigen Einwirkung während 11 Tage bei Rot- und Weissbuchenblättern eine deutliche Beschädigung hervor, während durch Salzsäure nur eine ganz schwache. kaum bemerkbare Ränderung hervortrat. Bei einer fortgesetzten Behandlung mit $^{1}/_{2000}$ Salzsäure in der Luft wurden die Blätter von Laubhölzern fleckig oder traten Ränderungen auf, während bei Nadelhölzern erst durch eine Steigerung der Konzentration auf $^{1}/_{1000}$ in derselben Zeit eine Einwirkung wahrgenommen werden konnte.

Aus dem Grunde ist es häufig von Belang, in den Rauchgasen den Gehalt an Säure, besonders an schwefliger Säure festzustellen.

Die Rauchbeschädigungen können ferner nicht allein durch Röstgase aus Rösthütten für Schwefelmetalle oder aus chemischen Fabriken, sondern auch nicht selten durch alleinigen Steinkohlen- oder Braunkohlenrauch verursacht werden nämlich dann, wenn dieser sich beständig in konzentriertem, d. h. in wenig mit Luft verdünntem Zustande auf die Vegetation niederschlägt und das Brennmaterial viel flüchtigen Schwefel enthält.

Auf diese Weise gehören die Rauchbeschädigungen durch Kalkbrennereien. Ziegeleien, Töpfereien, Koksbrennereien, grössere Fabrikanlagen mit niedrigen Schornsteinen, durch Eisenbahn-Lokomotiven beim häufigen Durchfahren eng geschlossener Thäler etc. nicht gerade zu den Seltenheiten.

In allen solchen Fällen ist es von Belang, auch das Brennmaterial auf Schwefel, besonders auf flüchtigen Schwefel zu untersuchen.

1. Untersuchung der Rauchgase.

Die hier in Betracht kommenden Untersuchungsmethoden richten sich stets nach dem Rohstoff, welcher in der betreffenden Fabrik zur Verarbeitung gelangt. Es muss deshalb dem untersuchenden Chemiker überlassen bleiben, hier die geeignete Methode zu wählen.

In allen Fällen wird man sich eines Aspirators bedienen, mit Hilfe dessen eine bestimmte Menge Schornsteinluft durch eine in einer U-Röhre befindliche Flüssigkeit (je nach dem zu bestimmenden Bestandteil Bromwasser, Silberlösung. Normal-Kalilauge, Normal-Schwefelsäure, Jodjodkaliumlösung etc.) durchgesaugt wird

Die bei Rauchbeschädigungen am meisten in Betracht kommende schweflige Säure wird, wenn zu vernachlässigende Mengen Stickstoffsäuren vorhanden sind, am zweckmässigsten nach Reich bestimmt.

Man saugt den Schornsteinrauch mittelst eines Aspirators durch Wasser. welches mit einer bestimmten Anzahl ccm Jodlösung und etwas Stärkelösung versetzt ist. Die Entfärbung der Jodlösung zeigt das Ende der Reaktion an. Aus der in einem Messcylinder aufgefangenen, dem durchgeführten Gase gleichen Wassermenge und aus der Menge des verbrauchten Jods berechnet man den Gehalt der Schornsteinluft bezw. der Röstgase an Volumprozenten schwefliger Säure.

ODI

Die Einrichtung nachstehenden Apparates (Fig. 237) ist eine sehr einfache. In die etwa $^1/_4$ ihres Inhaltes mit Wasser gefüllte Flasche A werden durch die mittlere



Fig. 237. Reich'scher Apparat zur Untersuchung von Röstgasen.

Öffnung des 3fach durchbohrten Korkes einige ccm $^4/_{10}$ Normaljodiösung und so viel Stärkekleister eingeführt, dass die Flüssigkeit tief blau erscheint. Als Aspirator dient die Flasche B mit dem Heberrohr h, dessen unterer Kautschukansatz durch einen Quetschhahn zu verschliessen ist. Nachdem man sich von dem dichten Ver-

schluss des Apparates überzeugt hat, wird der Stopfen in eine zu bohrende Öffnung des Schornsteins bezw. des Rauchabzugkanals eingesetzt und nun durch vorsichtiges Öffnen der Quetschhähne m und i ein langsamer Luftstrom so lange durchgeleitet, bis die Flüssigkeit in der Flasche A eben gerade entfärbt wird. Alsdann schliesst man die beiden Hähne, lässt durch die mittlere Durchbohrung des Stopfens 10 ccm ¹/₁₀ Jodlösung einfliessen und saugt abermals so lange Schornsteinluft durch, bis wieder Entfärbung der Jodlösung eingetreten ist. Die Menge der durchgesaugten Luft ist gleich dem ausgeflossenen Wasser, welches in dem untergestellten Messcylinder gemessen wird.

Die Einwirkung der schwefligen Säure auf das Jod geht nach folgender Gleichung vor sich: $2J + SO_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4$; also sind 10 ccm der

 $^{1}/_{10}$ Normal-Jodlösung (0,127 g J) gleich 0,032 g SO_{2} .

Da 1000 ccm SO₂ bei 760 mm Atmosphärendruck und 0° Temperatur gleich ist $^{1}/_{2}$ SO₂ × Krith, also $32 \times 0.089578 = 2.8665$ g, so sind die gefundenen 0.032 g SO₂ = 11.16 ccm SO₂.

Durch Division dieser Zahl durch die Anzahl der ccm durchgesaugten Luft + der gefundenen ccm SO₂ erhält man den Prozentgehalt der schwefligen Säure

in der Schornsteinluft.

Angenommen, es sollen 10 ccm $^{1}/_{10}$ Jodlösung durch ein Volumen Schornsteinluft gleich dem von 134 ccm Wasser entfärbt worden sein, so beträgt mit Einschluss der schwefligen Säure das Volumen Schornsteinluft im ganzen 134 + 11,16 = 145,16 und der Gehalt derselben an schwefliger Säure = $\frac{11,16\times100}{145,16}$

= 7.69 Volum-Prozent.

Bei etwaiger Bestimmung der Salzsäure in Rauchgasen lässt man ein bestimmtes, hinreichendes Volumen der letzteren durch überschüssige Silbernitratlösung streichen, wobei man den erhaltenen Niederschlag, um das von den Rauchgasen reduzierte Silber zu entfernen, filtriert, dann in Ammoniak löst, mit Salpetersäure aus dieser Lösung wieder ausfällt und als Chlorsilber wägt.

Oder man saugt die Schornsteinluft durch überschüssige reine, d. h. chlorfreie Kalilauge, kocht diese zur Oxydation der organischen Rauchprodukte mit Chamäleon, bis die Lösung farblos ist, filtriert, säuert mit Salpetersäure an und fällt das Chlor wie üblich als Chlorsilber.

Da 1 Teil AgCl = 0,254 Teilen HCl und 1 l HCl = $(18,25 \times 0,089578) = 1,63479$ g wiegt, so ist 1 Teil AgCl = 155,37 ccm HCl. Die Umrechnung auf Prozent-Gehalt der Rauchluft erfolgt wie bei schwefliger Säure.

2. Bestimmung des Schwefels in den Brennstoffen.

Die Feststellung des Gesamtschwefels ist für die Beurteilung einer Kohle auf ihre Schädlichkeit nicht massgebend, da der in Form von Sulfaten gebundene Schwefel mit bestimmt, dieser aber kaum als SO₂ gasförmig entweichen wird.

Letztere, die schweflige Säure, wird vielmehr fast ausschliesslich geliefert durch den vorhandenen Schwefelkies, welcher beim Erhitzen unter Luftzutritt in schweflige Säure und basisch schwefelsaures Eisenoxyd und dieses weiter in Schwefelsäure und Eisenoxyd zersetzt wird.

Aber selbst diesen in Form von SO_2 und SO_3 flüchtigen Schwefel darf man nicht ohne weiteres in seinen vorhandenen Mengen als schädlichen Schwefel bezeichnen, denn hiervon wird eine gewisse Menge durch die alkalischen Erden der Asche gebunden.

Demnach werden Kohlen mit gleichem Schwefelkiesgehalt, aber verschiedenen Mengen kohlensaurem Calcium um so weniger schweflige Säure abgeben, je höher der Gehalt an letzterem ist.

Die Menge des schädlichen Schwefels, d. h. desjenigen, welcher als SO_2 gasförmig entweicht, ergiebt sich einfach aus der Differenz zwischen der Menge des Gesamtschwefels und desjenigen, welcher nach dem vollständigen Veraschen der Kohle in Form von Schwefelsäure — über die Oxydation des gleichzeitig vorhandenen Schwefels in der Asche vergl. S. 685 — in der Asche zurückbleibt.

a) Bestimmung des Gesamtschwefels in den Steinkohlen nach Eschka.

0,5—1 g der feingepulverten Kohle werden mit einem Gemenge von 1 g gebrannter Magnesia und 0,5 g wasserfreier Soda im Platintiegel innig gemengt und bis zur völligen Einäscherung im schief liegenden Tiegel über einer Weingeistlampe geglüht. (Magnesia und Soda müssen natürlich frei von Schwefelsäure sein.)

Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt mit Wasser in ein Becherglas gespült, Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung zugesetzt und mit Salzsäure gekocht. In der zu filtrierenden Flüssigkeit wird die vorhandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Durch Multiplikation der gefundenen Menge ${\rm BaSO_4}$ mit 0,1376 erhält man die Menge des in der angewendeten Substanz enthaltenen Gesamtschwefels.

b) Bestimmung des indifferenten Schwefels.

Zur Bestimmung des indifferenten, d. h. des in Form von Sulfaten vorhandenen Schwefels wird eine neue Probe des Brennstoffes verascht, die Asche mit Salzsäure-haltigem Wasser aufgenommen und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Die Differenz zwischen Gesamtschwefel und dem in Form von Sulfaten und Sulfiden in der Asche gebundenen Schwefel giebt die Menge des flüchtigen, mit den Brenngasen entweichenden Schwefels.

c) Bestimmung des flüchtigen Schwefels.

Zur direkten Bestimmung des flüchtigen "schädlichen" Schwefels eignet sich am besten die Methode von A. Sauer. 1)

0,5—1 g Substanz werden in einem Platinschiffchen zwischen 2 Asbestpfröpfchen in ein Verbrennungsrohr eingeschoben. An der hinteren Seite wird das Rohr mit einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer verbunden, während am vorderen Ende eine U-Röhre mit stark gefärbtem Bromwasser vorgelegt wird (vergl. Fig. 8 S. 42).

Nachdem der Schiffcheninhalt ins Glühen gebracht ist, wird ein ganz schwacher Sauerstoffstrom durch die Röhre geleitet, so dass keine heftige Verpuffung eintritt. Sobald die Verbrennung beendet, also keine Funkenerscheinung mehr wahrzunehmen ist, wird das Rohr in seiner ganzen Länge erhitzt und ein lebhafter Luftstrom durchgesaugt, wodurch sämtliche nicht gebundene Schwefelsäure bezw. schweflige Säure in das vorgelegte Bromwasser getrieben wird.

Nach dem Erkalten wird das Verbindungsrohr mit Wasser ausgespült und das Waschwasser mit dem Inhalt der U-Röhre in einem Becherglase gemischt. Durch Kochen der Flüssigkeit unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure entfernt man das überschüssige Brom, filtriert die mit übergangenen teerartigen Produkte ab und fällt mit Chlorbaryum. Das gewogene Baryumsulfat \times 0,1376 giebt den flüchtigen

¹) Zeitschr. f. anal. Chemie 1873, S. 32 u. 178.

Schwefel und dieser, multipliziert mit 2, die aus dem Brennmaterial entwickelungsfähige Menge schwefliger Säure.

Nachweis der Beschädigung durch Staub.

Wenn eine Beschädigung der Vegetation durch sauere Rauchgase und Dämpfe vorliegt, so wirkt vielfach gleichzeitig Flugstaub, enthaltend Metalloxyde, Metall-Sulfate und -Sulfide, Kohlenruss etc., ein.

Über die Schädlichkeit derartigen festen unlöslichen Staubes für die Vegetation liegen bis jetzt keine sicheren Beobachtungen vor.

Durch Befallen der Pflanzen mit Schwefelmetallen (wie Schwefelzink, Schwefelkupfer und Schwefeleisen) kann eine Oxydation und damit eine nachteilige Wirkung hervorgerufen werden, indem die in Sulfate übergeführten Verbindungen in derselben Weise wie die löslichen Metallsulfate der Rauchgase Korrosionen der Pflanzenorgane hervorrufen.

Von den Metalloxyden kann man kaum annehmen, dass sie unter dem Einfluss von Wasser und Kohlensäure oder von Salpetersäure des Regenwassers etc. in eine lösliche Form übergeführt und so von den Blättern aufgenommen werden.

Auch ist bis jetzt nicht durch direkte Versuche erwiesen, in welcher Art und Weise dieser Staub durch Verstopfen der Poren und Spaltöffnungen der Blätter das Wachstum beeinträchtigt; gewiss aber ist dieser unlösliche Staub, auch Kohlenruss für die Lebensthätigkeit nicht ganz belanglos, was schon daraus geschlossen werden kann, dass das Wachstum von stark bestaubten Bäumen, Sträuchern und Pflanzen in Städten und an Strassen nach dem Abspülen durch nur wenig Regen ein viel lebhafteres ist, als im bestaubten Zustande.

Auch kann derartiger Staub (Metalloxyde, Metall-Sulfate und -Sulfide und besonders arsenige Säure) bei landwirtschaftlichen Feldpflanzen und Gartengewächsen, welche den Menschen und Tieren zur Nahrung dienen, sehr nachteilige Folgen haben.

Über den Nachweis solchen Staubes ist schon S. 685 unter b das Nötige gesagt.

Hier muss noch auf die Beschädigung durch Asche von Brennstoffen, durch Kalk aus Kalkbrennereien und Sodastaub aus Fabriken, 1) welche calcinierte Soda herstellen, hingewiesen werden. Kalk und Soda, ebenso die Asche der meisten Brennstoffe können durch ihre stark alkalische Beschaffenheit in der Weise nachteilig wirken, dass sie, durch Tau gelöst, ätzend und humifizierend auf die Blattsubstanz wirken.

Der Sodastaub ruft hierbei ähnliche äussere Erscheinungen (braune Ränder und Flecken auf den Blättern, gelbe Spitzen der Nadeln) hervor, wie die saueren Rauchgase.

In vielen Fällen wird man diese Art Staub in Form eines weissen Anfluges auf den Blättern, Zweigen, Stengeln etc. finden, und man kann die Natur desselben dadurch nachweisen, dass man den Anflug mit etwas Wasser abspült, auf Reaktion und mit chemischen Reagentien prüft bezw. die wässerige Abspülung quantitativ untersucht. Bei anhaltender Einwirkung von Sodastaub auf Pflanzen haftet das Natron nicht bloss äusserlich an den Pflanzen, sondern dringt auch in die Pflanzen-

¹⁾ Bei Darstellung der calcinierten Soda entwickelt sich ein derartiger Staub, dass kräftigst ventiliert werden muss, damit die Arbeiter es in den Räumen aushalten können. Wird dieser Staub nicht aufgefangen, so kann er durch den Wind oft stundenweit fortgetragen werden.

substanz ein und bewirkt, wie wir in Versuchen hierüber gefunden haben, nicht nur eine Erhöhung des Natrongehaltes der Pflanzensubstanz, sondern häufig auch eine entsprechende Erhöhung des Gehaltes an Säuren (Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure), welche also umgekehrt wie bei den Säurebeschädigungen behufs Ausgleiches der überschüssigen Base aus 1) dem Innern der Pflanzen nachwandern. Für Kalk sind bis jetzt derartige Beobachtungen nicht gemacht; indes ist nicht unwahrscheinlich, dass er, weil auch in Wasser löslich, sich ähnlich verhält.

Um daher diese Art Beschädigung sicher nachzuweisen, wird man zweckmässig eine vollständige Analyse der Asche der einzelnen Pflanzenteile (Blätter, Zweige, Stengel und Wurzelknollen) ausführen (vergl. S. 188).

Bei der Probenahme von kranken und gesunden Pflanzen in gleichem Vegetationsstadium verfährt man genau wie bei den Säurebeschädigungen (S. 683).

¹) In den Ähren der Halmfrüchte fanden wir umgekehrt eine geringere Menge Kieselsäure als bei unbestäubten Pflanzen; dieses beruht offenbar auf einer Lösung und Wegführung der Kieselsäure durch das Natron (vergl. Landw. Jahrbücher 1892, S. 407, und die landw. Versuchs-Station Münster "Eine Denkschrift", Münster 1896, S. 205).

Untersuchung der Schafwolle.

Um über die Beschaffenheit der Wolle einer Schafrasse ein möglichst klares und praktisches Urteil zu gewinnen, nimmt man die Untersuchung nach folgenden Methoden vor, welche hauptsächlich auf den Angaben von W. Henneberg, 1) E. Schulze und M. Märcker²) beruhen.

1. Probenahme am Tier.

Die Proben sind unmittelbar vor der gewöhnlichen Schurzeit, nachdem die Tiere kurz vorher in üblicher Weise gewaschen worden sind, von mehreren Durchschnittstieren und zwar von folgenden Stellen jedes einzelnen Tieres je eine Probe zu nehmen: 1. vom Blatt, 2. von der Seite, 3. von der Mitte des Kreuzabhanges. 4. vom Widerrist, 5. vom Hals dicht am Genick, 6. von der Mitte der Keule. 7. von der Mitte des Bauches. Die Proben von reichlich 1 Zoll Durchmesser werden dicht an der Haut abgeschnitten, ohne Zerrung, damit sie möglichst ihre natürliche Form behalten, sogleich in hinreichend weite und lange, mit Stöpseln verschliessbare Glasröhren von bekanntem Gewicht gebracht und gewogen. Die Nummern des Versuchstieres und die Körperstelle, von welcher die Probe herrührt, sind auf einer angeklebten Etikette zu notieren.

Wenn die Wolle auch auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht oder einem geübten Sachverständigen zur praktischen Beurteilung vorgelegt werden soll, so sind von jeder der angegebenen Stellen des Tieres noch zwei weitere Proben zu nehmen, und zwar eine Probe unmittelbar vor der Wäsche, die andere unmittelbar vor der Schur, also die letztere gleichzeitig mit den obigen für die chemische Untersuchung bestimmten Proben. Diese weiteren Proben werden ebenfalls sofort eingekapselt und gewogen.

2. Herstellung einer Durchschnittsprobe für die Untersuchung.

Man nimmt jede von einer bestimmten Körperstelle herrührende Probe für sich in Untersuchung, entweder von jedem einzelnen Tiere oder auch indem man von den entsprechenden Proben mehrerer Tiere gleiche Teile abwägt und auf solche Weise für jede weitere Behandlung eine Durchschnittsprobe sich verschafft.

Sollen auch Proben von ungewaschener Wolle untersucht werden, so ist zunächst jede einzeln zu wägen, darauf in einer kleineren Portion durch Trocknen bei 100° der Wassergehalt zu bestimmen und das Übrige mit kaltem, weichem Wasser unter mässigem Drücken mit den Händen zu waschen, bis das Wasser klar abfliesst, dann zu trocknen und im lufttrocknen Zustande wieder zu wägen. Die weitere Behandlung wird ganz wie bei der gewaschenen Wolle vorgenommen.

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen VI, 366 und 498.

²) Journ. f. prakt. Chemie 1869, Bd. 108, S. 193.

Zur chemischen Untersuchung der Wolle nehmen E. Schulze und M. Märcker (l. c.) folgende Bestimmungen vor:

3. Feuchtigkeit.

Die Wolle (etwa 20—30 g) wird in einer geräumigen Kochflasche abgewogen, dann vollständig ausgetrocknet (am zweckmässigsten, indem man die Kochflasche in ein Gefäss mit siedendem Wasser eintaucht und einen Strom von trocknem Wasserstoffgas durch dieselbe hindurchleitet). Der Gewichtsverlust giebt den Gehalt der Wolle an Feuchtigkeit an.

4. Wollfett (in Ather löslich).

Die getrocknete Wolle wird hierauf mit wasserfreiem Äther übergossen, die Lösung nach halbstündigem Stehen abgespritzt: diese Operation wird wiederholt, bis der Äther nichts mehr aufnimmt. Die ätherische Fettlösung wird durch Schütteln mit Wasser gereinigt, indem man nach dem Durchschütteln (etwa 24 Stunden) stehen lässt, die klare Ätherschicht abhebt, die wässrige Schicht mit Äther nachwäscht, bis letzterer nichts mehr aufnimmt. Das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Fett wird bei 100° getrocknet und gewogen. Der beim Verdunsten des Waschwassers bleibende Rückstand wird zu dem in Wasser löslichen Anteil der Wolle hinzuaddiert.

Das Wollfett, das Lanolin des Handels, lässt sich durch Alkohol in einen leicht und einen schwer löslichen Teil zerlegen; ersterer enthält sehr viel freies Cholesterin; neben diesem kommt nach E. Schulze noch Isocholesterin vor.

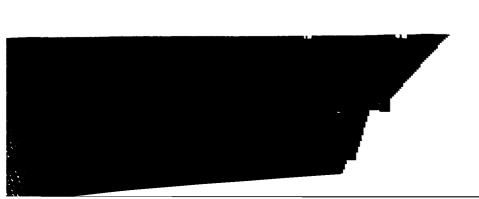
5. Wollschweiss (in Wasser löslich).

Die mit Äther erschöpfte Wolle wird hierauf mit kaltem destillierten Wasser bis zur Erschöpfung ausgezogen. Die wässerigen Auszüge werden durch Abspritzen¹) von der Wollfaser getrennt, dann vereinigt und gemessen. Zur Bestimmung ihres Gehaltes an festen Teilen wird eine abgemessene Menge derselben, nachdem sie zuvor durch Filtration von den beigemengten Schmutzteilen befreit ist, in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die Schale mit dem Rückstand trocknet man auf heissem Sande im luftverdünnten Raum, bis ihr Gewicht konstant ist. Der Rückstand bildet nach völliger Austrocknung eine braune, leicht zerreibliche Masse.

Zur näheren Bestimmung der in Wasser löslichen Bestandteile (des Wollschweisses) verwendet man 100--150 g Wolle und zieht diese ben vollständig mit Wasser aus, wozu etwa 8—10 l erforderlich sind.

Hierzu wird eine gute Mittelprobe der Roh-, d. h. vorher nicht mit Äther ausgezogenen Wolle verwendet; durch die Seifen des wässerigen Auszuges wird auch etwas Fett aus der Wolle gelöst; um letztere Menge zu bestimmen, kann man den wässerigen Auszug mit Äther durchschütteln und dessen Abdampfrückstand wägen.

Im übrigen verfährt man bei etwa 8 1 wässerigem Auszug wie folgt:



¹⁾ Man giebt die Wolle in eine Spritzflasche, in welcher das bis auf den Boden reichende Glasrohr unten eine kleine trichterförmige Erweiterung hat und mit Leinewand umbunden ist; nach hinreichender Digestion wird jedesmal die wässrige Lösung wie bei einer Spritzflasche abgespritzt und in einem grösseren Gefäss gesammelt. Auf diese Weise gelangen keine Wollfasern in den Auszug.

- a) Trockensubstanz: 500 ccm werden in der Platinschale eingedampft, der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen.
- b) Stickstoff: 300 ccm werden nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Gips in Hoffmeister'schen Glasschälchen im Wasserbade eingedampft, der Rückstand samt Schälchen zerrieben und nach Kjeldahl (S. 133) verbrannt. Die Schafwolle enthält in Prozenten der lufttrocknen Rohwolle 0,4 bis 0,8% in Wasser löslichen Stickstoff.
- c) Ammoniak wird in 200 ccm nach der Schlösing'schen Methode bestimmt (vergl. S. 136). In Prozenten der Rohwolle sind etwa $0.01-0.11^{0}/_{0}$ Ammoniak vorhanden.
- d) Kohlensäure: 3000 ccm werden zur Trockne eingedampft und in dem Rückstand die Kohlensäure ermittelt (vergl. S. 188 bezw. 17).

Die Kohlensäure ist als an Kali gebunden zu betrachten. In Prozenten der Trockensubstanz des Wasserextrakts sind etwa 1,7-6,0%, in Prozenten der lufttrocknen Rohwolle 0,35-1,30%, Kohlensäure vorhanden.

e) Asche: 200 ccm werden in einer Silberschale eingedampft, der Rückstand verkohlt, die Kohle mit Wasser ausgekocht, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit der durch Verbrennen der Kohle erhaltenen Asche vereinigt. Die nähere Untersuchung der Asche erfolgt nach den gewöhnlichen Methoden der Aschenanalyse (S. 188).

6. In Alkohol lösliche und schwerlösliche Seifen.

Die mit Äther und Wasser erschöpfte Wolle behandelt man mit Alkohol. Es lösen sich in demselben noch geringe Mengen von Seife.

Um die in Wasser und Alkohol un- oder schwerlöslichen Seifen der Erdalkalien zu entfernen, lässt man der Ausziehung mit Alkohol noch eine solche mit verdünnter Salzsäure (im Liter 4 ccm konzentrierte Salzsäure) folgen. Man wäscht mit Wasser nach, bis alle Säure entfernt ist. Der Auszug wird eingedampft, der Rückstand auf heissem Sande im luftverdünnten Raum getrocknet bis sein Gewicht konstant ist. 1)

Die genannten Seifen können bei der Behandlung mit Salzsäure zersetzt werden; um die Wolle ganz frei von Fettsäuren zu erhalten, ist es daher notwendig, der Ausziehung mit Salzsäure noch eine solche mit Alkohol und Äther folgen zu lassen.

7. Reine Wollfaser und Schmutz.

Die in vorstellender Weise behandelte Wollfaser ist frei von allen löslichen Bestandteilen, aber noch verunreinigt durch Schmutz (Sand-, Futter- und Kotteilchen etc.). Man entfernt denselben am besten durch Schütteln und Zerrupfen der Wolle zuletzt durch Auslesen mit der Pincette. Ein geringer Verlust an Wollfaser ist dabei kaum zu vermeiden. Es ist zweckmässig, den ausgeschüttelten und ausgezupften Schmutz auf einem Bogen Papier zu sammeln und auf einem engmaschigen Siebe mit Wasser zu waschen. Die im Schmutze enthaltenen Wollfaserchen ballen sich dabei zusammen und lassen sich zum grössten Teile wiedergewinnen, während der Sand etc. durch die Maschen des Siebes fällt. Die Wollfaser wird im Wasserstoffstrom getrocknet und dann gewogen.

¹) Bei schmutzreichen Wollen gehen durch die verdünnte Salzsäure nicht unbeträchtliche Mengen Kalk in Lösung. Der grösste Teil desselben rührt vermutlich nicht von Kalkseifen, sondern von dem im Schmutze enthaltenen Kalkstaub her.

Den Gehalt der Wolle an Schmutz bestimmt man aus dem Verluste. In der reinen Wollfaser kann ferner bestimmt werden:

a) Asche und Sand; ein Teil der angewendeten Menge von der successiven Behandlung mit Äther, Wasser etc. (etwa ½ oder ¼ wird eingeäschert, die Asche in Salzsäure gelöst, ausgewaschen, der Rückstand mehrmals mit einer konzentrierten Lösung von Natriumkarbonat ausgekocht, filtriert, wieder ausgewaschen und der Rückstand als Sand gewogen.

Die Asche der Wollfaser und die des wässerigen Auszuges geben die Gesamtasche; der Aschegehalt der Wollfaser beträgt nur $0.08-0.40\,^{\rm o}/_{\rm o}$. Man zerschneidet ferner zur Kontrolle einen Teil der Wolle und äschert diesen wie üblich direkt ein.

- b) Stickstoff. In üblicher Weise nach Kjeldahl S. 132. Wollfaser-Stickstoff + Stickstoff im Wasserauszug geben Gesamt-Stickstoff; nötigenfalls verwendet man zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs eine gute Mittelprobe (2—3 g) der lufttrockenen Rohwolle direkt zur Stickstoff-Bestimmung.
- c) Schwefel. Ein Teil der Wollfaser wird im Silbertiegel mit Ätzkali und etwas Salpeter zusammengeschmolzen, die Schmelze in Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure wie sonst durch Chlorbaryum gefällt.
- d) Kohlenstoff, Wasserstoff etc.: durch gewöhnliche Elementaranalyse unter Anwendung von chromsaurem Blei mit vorgelegtem Kupferoxyd und metallischem Kupfer.
- M. Märcker und E. Schulze finden z. B. für die Elementarzusammensetzung der aschefreien Wolle im Mittel:

 $49,71^{0}/_{0}$ C, $7,33^{0}/_{0}$ H, $15,79^{0}/_{0}$ N, $3,58^{0}/_{0}$ S and $23,59^{0}/_{0}$ O.

e) Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht der reinen Wollfaser wird, wenn nötig, in Schwefelkohlenstoff bestimmt und auf Wasser umgerechnet (vergl. S. 112).

Als Beispiel für die Zusammensetzung der Schafwolle können folgende Analysen von M. Märcker und E. Schulze für 100 Teile lufttrockne Wolle dienen:

	Von Landschafen ⁰ / ₀	Rambouillet Vollblut- Schafen
Wasser	23,48	12,28
Wollfett (gereinigt mit Wasser)	7,17	14,66
Durch (in Wasser löslich (Wollschweiss)	21,13	21,83
successive , Alkohol löslich	0,35	0,55
Behand- , verdünnter Salzsäure löslich	1,45	5,64
lung , Alkohol und Äther löslich	0,29	0,57
Reine Wollfaser	43,20	20,83
Schmutz	2,93	23,64

Untersuchung von Sämereien.

Auf die Unterscheidungsmerkmale der einzelnen landwirtschaftlichen Sämereien und der Unkrautsamen kann hier nicht eingegangen werden; hierüber vergl. man in erster Linie das Werk von dem Schöpfer der Samenkontrolle, Fr. Nobbe: Handbuch der Samenkunde, ferner L. Wittmack: Gras- und Kleesamen, und Stebler: Samenfälschung und Samenschutz.

Aber selbst eingehende Abbildungen lassen besonders den Anfänger in solchen Untersuchungen für eine Diagnostik der einzelnen Samenarten im Stich. Es empfiehlt sich daher für die Samenkontrollstationen, eine Sammlung echter Sämereien und der verschiedenen Unkrautsamen selbst vorrätig zu halten.

Für die Technik der Untersuchung der Sämereien sind seitens des "Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche" in Berücksichtigung der Bedenken, welche ein verschiedenartiges Untersuchungsverfahren in der Bewertung von Handelssamen mit sich führen würde, folgende Bestimmungen für seine Mitglieder als verbindlich beschlossen worden:

1. Einzufordernde Samenmenge. — Die für eine vollständige Untersuchung erforderliche Samenmenge beträgt mindestens:

50 g von Grassamen aller Art, Hornklee, Spörgel, Kresse, Anis, Dill, Fenchel, Kümmel, Möhre, Petersilie, Sellerie, Mohn, Nessel, Reseda, Tabak, Birke;

100 g von Rotklee, Weissklee, Bastardklee, Luzerne, Serradella, Esparsette, Wicke, Linse, Buchweizen, Hirse, Timotheegras, Raps, Kohlarten, Dotter, Senf, Rapünzchen, Lattich, Zwiebel, Cichorie, Lein, Hanf, Karde, Waid, Erle, Weissbuche, Nadelhölzer:

Lattich, Zwiebel, Cichorie, Lein, Hanf, Karde, Waid, Erle, Weissbuche, Nadelhölzer;
250 g von Roggen, Weizen, Gerste, Hafer, Mais, Bohne, Erbse, Lupine, Sojabohne.
Sonnenblume, Runkel- und Zuckerrübe, Obstsamen, Eiche, Rotbuche;

11/2 l zur Bestimmung des Volumengewichts von Getreide etc.

Es wird hierbei vorausgesetzt, dass der Einsender eine gleich grosse, identische durch den Zeugen versiegelte Probe für eine etwaige Schiedsprüfung zurückbehalte. Die Versuchs-Stationen erklären sich jedoch bereit, die sachgemässe Teilung des gezogenen Gesamtmusters ihrerseits auszuführen und die nicht in Untersuchung zu nehmende Hälfte amtlich verschlossen aufzubewahren. In diesem Falle ist das Doppelte der obigen Gewichtsmengen einzusenden.

- 2. Probeziehung. Zur Entnahme einer zutreffenden Durchschnittsprobe aus einer entsprechenden Anzahl der Säcke wird dem Einsender empfohlen:
 - a) für kleinere Klee- und ähnlich gekörnelte Samengattungen der Nobbe'sche "Kleeprobenstecher",
 - b) für grössere Samen (Getreide, Lein, Doldengewächse etc.) der Nobbe'sche "Kornprobenstecher",
 - c) für Rübenknäule, bespelzte (†räser etc. die Entnahme zahlreicher (mindestens 10) kleiner Proben von verschiedenen, zweckmässig gewählten Stellen des auf eine saubere Unterlage ausgebreiteten, gut durchgearbeiteten Haufens.

Ausserdem erklärt der Verband sich dahin, dass zur Sicherung etwaiger Entschädigungsansprüche die vorschriftsmässig vor Zeugen entnommenen Proben in trockenen

und festen Behältern (Musterbeuteln, Büchsen oder doppelten Papierkapseln) versiegelt einzusenden sind.

3. Engere Mittelprobe. Die Grösse der zur Untersuchung auf die fremden Bestandteile im Laboratorium herzustellenden "engeren Mittelprobe" soll mindestens

2 g von Straussgräsern, Fuchsschwanzgras, Goldhafer, Rispengras;

- 5 g von Weissklee, 1) Bastardklee, 1) Honiggras, Drahtschmele, Ruchgras, Spörgel, Dill, Kümmel, Fenchel;
- 10 g von Rotklee, 1) Luzerne, 1) Wundklee, 1) Inkarnatklee, 1) Timothee, 1) Raigräsern, Wiesenschwingel, Knaulgras, Kammgras, Möhre, Raptinzchen;

- 20 g von Serradella, Ahorn, Esche, Ulme; 25 g von Esparsette, Hirse, Raps, Rübsen; 30 g von Cerealien, Linse, Buchweizen, Wicke, Lein, 1) Fichte, Kiefer, Lärche, Weissbuche:
- 50 g von Runkel- und Zuckerrübenknäulen, Erbse, Bohne, Mais, Lupine, Eicheln, Bucheln.

Zur Herstellung der "engeren Mittelprobe" empfiehlt sich die "Fliessprobe", d. i. das langsam gleichmässige Ausschütten aus einer weithalsigen Flasche unter regelmässiger Aufschöpfung kleiner Mengen mittelst eines Löffelchens.

4. Echtheit. Die Echtheit der Gattung und Art der meisten Kultursamen ist von der Kontrollstation unschwer zu konstatieren, da bei deren Vorstand die nötigen Kenntnisse und ausserdem der Besitz einer Mustersammlung vorauszusetzen sind. Für die Echtheit von Varietäten ist eventuell auf die für Keimkraftbestimmungen unzulässige Feldprobe zu verweisen, wofür der Käufer in diesem Falle vom Lieferanten eine Garantie zu fordern hat.

Die Untersuchung von "Grasgemischen" ist von der Kontrollstation abzulehnen und dahin zu streben, dass das Angebot solcher Mischungen aus den Preiskatalogen des Samenhandels verschwiude.

5. Reinheit. Als "fremde Bestandteile" einer Samenprobe sind nicht allein Spreu, Sand und fremde Samen, selbst solche von gleichem oder höherem Marktpreis auszuscheiden, sondern auch beim Drusch verletzte echte Samen und taube Scheinfrüchte, sofern sie unzweifelhaft als zur Keimung unfähig erkannt werden können. In Zweifelsfällen hat die Keimkraftprüfung zu entscheiden.

Die Gewichtsmenge der einzelnen verschiedenartigen Fremdkörper einer Probe, auch "Bruch" und taube Körner, können für sich bestimmt und im Untersuchungsbericht angegeben werden.

- 6. Absolutes Gewicht. Das absolute Gewicht der Samen einer Probe wird durch sorgfältige Abzählung und Wägung von 3×1000 Körnern von durchschnittlicher
- Beschaffenheit (nach Grösse, Farbe, Ausbildung etc.) ermittelt.
 7. Volumengewicht. Die Bestimmung des Volumengewichtes ist durch mindestens 3malige Wägung mittelst des neueren 1 Liter-Apparates der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission und nur mit reinen und grannenfreien Körnern auszuführen.
- 8. Zahl der anzukeimenden Samen. Zur Ermittelung der Keimkraft sind anzusetzen:
 - 2 × 200 Körner von Kleesamen u. a. leicht keimenden (in 10 Tagen fertigen) Samen,
 - 3×200 Nadelhölzern, Grassamen (s. jedoch 15),

 3×100 Beta, **

Bucheln, Eicheln etc. 2×100

Die Auswahl der Samen für den Keimversuch soll mit grösster Sorgfalt in der Weise geschehen, dass in den je 200 bezw. 100 Körnern die Zahl der grossen, mittleren und kleinen, der hellen und dunklen Körner, sowie solcher verschiedenen Reifegrades in demselben Verhältnis der Keimprobe vertreten sind, wie in der eingegangenen Probe.

Überschreitet die Abweichung der Einzelversuche untereinander 10%, so ist die Keimkraftprüfung zu wiederholen.

¹⁾ Auf Cuscuta ist die ganze eingeforderte Menge auszulesen, und zwar nicht bloss das Abgesiebte, sondern auch die auf dem Siebe zurückbleibenden Samen.

9. Vorquellung. Eine 6-15 stündige Vorquellung der Samen in reinem Wasser wird empfohlen. Dieser Zeitraum ist in die Keimprüfungsdauer einzurechnen.

10. Keimbett. Die Art des Keimbetts ist von geringerer Bedeutung, als dass die angesetzten Körner den wirklichen Durchschnittscharakter der Probe dartsellen, vor ausgesetzt, dass Wärme, Feuchtigkeit und Luftzutritt gut geregelt werden. In erster Linie wird ein starkes Fliesspapier als Keimbett empfohlen; ferner Sand; auch Thonapparate sind zulässig.

Der Verband erklärt die sogenannte "Schnellkeimung" mittelst chemischer Behandlung der Samen, desgleichen die sogenannten "Schnellkeimapparate" für unbrauchbar und irreführend und erkennt nur die Ergebnisse einer ordnungsmässigen Keimkraftprüfung als massgebend an.

11. Temperatur. Im allgemeinen sollen die Keimkraftprüfungen im Thermostaten bei konstant 20° ausgeführt werden.¹) Bei Poa, Aira, Glyceria, Baldingera, Agrostis. Alopecurus, Daucus, Alnus, Betula, Beta, Morus, Tabak, Mais ist dagegen eine täglich 6 stündige Erhöhung der Keimbettwärme auf 30° erforderlich.

12. Zeitdauer des Keimversuchs. Der Abschluss des Keimversuchs wird fest-

nach vollen 10 Tagen für Cerealien, Kleearten, Spörgel, Erbsen, Bohnen, Wicken, Linsen.
Lupinen, Sojabohnen, Sonnenblumen, Raps, Kohlarten, Senf,
Dotter, Lein, Cichorie, Hanf, Mohn, Tabak;
Rübenknäule, Raigräser, Timothee, Möhren, Serradella, Esparsette:

" 42 . " Pinus sylvestris und Strobus, Obstkerne.

Beim Abschluss des Keinversuchs mit Nadelhölzern ist zur Feststellung des Zustandes der nicht gekeimten Samen die Schnittprobe auszuführen und im Untersuchungsbericht anzugeben, wie viele der nicht gekeimten Samen taub, faul und noch scheinbar frisch befunden worden sind.

Nur die wirklich gefundene prozentische Keimkraft ist für den "Gebrauchswert" in Ansatz zu bringen. Die Prozentzahl der beim Abschluss des Keimversuchs noch scheinbar frisch (Nadelhölzer, Beta etc.) bezw. noch ungequollen oder "hartschalig" (Papilionaceen) befundenen Samen ist jedoch nebenbei im Untersuchungsbericht aufzuführen, mit dem Bemerken, dass ein im Einzelfall unbestimmbarer Bruchteil derselben voraussichtlich noch nachkeimen dürfte.

13. Keimungs-Energie. Für die Bewertung der "Keimungs-Energie" einer Samenprobe wird eine Zeitdauer festgesetzt von:

3 Tagen bei Cerealien, Kleearten, Erbsen, Wicken, Platterbsen, Lein, Dotter, Mohn. Brassica, Lepidium, Rettich, Spörgel, Cichorie;

4 Tagen bei Kurbis, Gurken, Bohnen, Poterium, Spinat, Lupine, Buchweizen;

5 Tagen bei Beta, Timotheegras, Serradella, Esparsette, Eibisch, Lotus, Raigräsern. Wiesenschwingel, Glanzgras;

6 Tagen bei Agrostis, Aira, Anthriscus, Möhren, Fenchel, Sorghum;

7 Tagen bei Picca, Fuchsschwanzgras, Ruchgras, Baldingera, Deschampsia, Trisetum. Poa, Cynosurus, Dactylis, Holcus, rotem und Schafschwingel, Pimpinella, Morus;

10 Tagen bei Abies, Acer;

14 Tagen bei Pinus sylvestris und Strobus.

14. Beta. Bei der Prüfung von Runkel- und Zuckerrübenknäulen wird durch die Beziehung der von einer bestimmten Anzahl Durchschnittsknäulen von bekanntem Gewicht gewonnenen Keimpflänzchen auf die in den Knäulen enthaltenen (durch die nachträgliche Schnittprobe zu ermittelnden) Samen die wirkliche Keimkraft zuverlässig bestimmt. Bei Schiedsprüfungen ist daher diese Bestimmung der Samenzahl durch

¹) Der Reichert'sche Wärme-Regulator ist zu beziehen von R. Muencke, Berlin, Luisenstrasse.

nachträgliche Schnittprobe stets durchzuführen. Für gewöhnlich wird folgendes abgekürztes Verfahren für Beta als zulässig erklärt:

3×100 Durchschnitts-Knäule werden (jede 100 für sich) von der gereinigten, etwas zwischen den Händen verriebenen Mittelprobe abgezählt und gewogen. Zur Kontrolle sind anderweit 2×1000 Knäule zu wägen, welche ihrerseits den Durchschnittscharakter der Probe thunlichst scharf repräsentieren (§ 8). Weichen die 300 und 2000 Knäule um 10 oder mehr Gewichtsprozente untereinander ab, so ist die Abzählung zu wiederholen. Das Gewicht der 3×100 sowie das der 2×1000 Knäule ist im Untersuchungsbericht anzugeben. Die 300 Körner werden alsdann 6—15 Stunden vorgequellt, hierauf in Fliesspapier oder Sand zur Keimung bei einer wechselnden Temperatur von 20° (täglich 18 Stunden) und 30° (6 Stunden täglich) angesetzt. Am 3., 5., 8. und 11. Tage werden die jeweils gekeimten Knäule in ein gemeinsames zweites Keimbett übertragen; am 14. Tage wird der Versuch mit der Feststellung der ungekeimten Knäule, sowie der von den gekeimten gewonnenen Anzahl Keimpflanzen abgeschlossen.

Für die Wertbestimmung der Zucker- und Runkelrübensamen sind ferner noch folgende Bestimmungen getroffen:

- 1. Die Unterscheidung zwischen gross- und kleinknäuligen Samen ist aufzugeben.
- 2. 1 g Knäule muss mindestens 50 Keimpflanzen produzieren.
- 3. Von 100 Knäuel müssen in 14 Tagen mindestens 75 überhaupt zur Keimung gelangen.
- 4. Die fremden Bestandteile sollen 30/0, der Wassergehalt 150/0 nicht überschreiten; indessen sind Rübensamen mit einem Wassergehalt bis zu 170/0 noch mit entsprechender Entschädigungspflicht lieferbar.
- 15. Grassamen. Für die Keimkraftprüfung der feineren bezw. schwierigeren Grassamen (Poa, Agrostis, Alopecurus, Arrhenatherum, Dactylis, Festuca ovina, Aira etc.) wird folgendes Verfahren eingeschlagen:

Man zieht eine kleine Mittelprobe von der oben vorgeschriebenen Grösse und liest die "fremden Bestandteile" (Steinchen, fremde Samen und Spreu) heraus.

Von den so gereinigten Scheinfrüchten werden zwei kleine Mittelproben hergestellt, so gross, dass jede mindestens 300-400 volle Körner enthält. Bei Dactylis, Festuca ovina, Alopecurus genügen für diesen Zweck 0,6 g, bei Arrhenatherum 1,25 g, bei Poa 0,2 g, bei Agrostis 0,1 g. Kleine Modifikationen dieser Gewichtsmengen werden bedingt durch den annähernd abzuschätzenden grösseren oder geringeren Gehalt an tauben Körnern.

Beide Mittelproben werden genau gewogen und auf 6-15 Stunden zum "Vorquellen" in destilliertes Wasser von 20° gebracht, worauf die leeren oder (bei Alopecurus) thripshaltigen Spelzen sich sehr leicht als solche erkennen und aussondern lassen.

Die vollen Körner werden der Zahl nach bestimmt und in das Keimbett übertragen, welches für die in § 11 genannten Grassamen täglich 18 Stunden einer Temperatur von 20°, 6 Stunden einer solchen von 30° ausgesetzt wird. Das Ergebnis der Keimkraftprüfung wird auf 1 g der reinen und der rohen Probe berechnet.

Die herausgelesenen leeren Spelzen werden bei 30—40° wieder getrocknet und ihr Lufttrockengewicht dem "Fremden" zugerechnet. Für den kleinen Verlust, welchen sie durch Auslaugen erfahren haben, wird als konstante Grösse 1°0 ihrem Lufttrockengewicht zugefügt.

16. Etwaige Differenzproben sind versiegelt an die Samenkontroll-Station zu Tharand zu senden und von dort je 3 identische Teilproben an 3 verschiedene Versuchs-Stationen ohne nähere Angaben zur Schiedsuntersuchung zu übermitteln.

Vorstehende einstimmig gefassten Beschlüsse sind verbindlich für jede Versuchs-Station, welche und so lange sie dem "Verbande landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche" angehört.

Im Anschluss hieran mögen noch folgende Einzelheiten hervorgehoben werden:

1. Entnahme der Mittelprobe, Probesiehung.

Zur Entnahme der Mittelprobe werden empfohlen:

- a) für Klee- und ähnliche Samen der Nobbe'sche "Kleeprobenstecher";1)
- b) für Cerealien etc. der "Kornprobenstecher"; 1)
- c) für mit Grannen versehene Gräser muss vorläufig die in Nobbe's Handbuch der Samenkunde. 1. Aufl., S 423 angegebene Methode: Entnahme mehrerer Proben aus der mittleren Höhe der ausgebreiteten und gut gemischten Ware, beibehalten werden.

Ausführung:

In letzterem Falle wird der Posten Grassamen auf eine gesäuberte

Fläche der Tenne oder des Lagerbodens ausgebreitet, mit der Schaufel tüchtig durcheinander gearbeitet, darauf werden aus den mittleren Höheschichten des Haufens an mindestens drei Punkten desselben kleinere Proben entnommen

und zusammengegeben.

a) Der Kleeprobenstecher (Fig. 238) besteht aus einem Blechkästchen und einer 6 mm weiten, langgespitzten, mit einem Einschnitt a versehenen Röhre. Die Röhre wird der Einschnitt nach unten - unmittelbar in den geschlossenen Sack eingeführt, was ohne bleibende Verletzung des grobmaschigen Geweben thunlich, alsdann mit einer halben Axendrehung der Einschnitt nach oben gebracht und durch leises Rütteln des Kästchens, unter gleichzeitiger Horizontalbewegung, eine Menge von 40-50 ccm Man sammelt so in 3 Höhen-Samen entnommen schichten des Sackes Muster von zusammen der zur Untersuchung erforderlichen Quantität. Ist die Zahl der Säcke grösser, so wird je der 2., 3., 5. oder 10. Sack in Untersuchung gezogen.

b) Der Kornprobenstecher (Fig. 239) wird geschlossen in den geöffneten Sack eingeführt, durch Drehung des Griffes geöffnet und nach kurzem Rütteln wiederum geschlossen herausgehoben. Die Operation 4-5 mai an verschiedenen Punkten des Sackquerschnitts wiederholt giebt die zur Prüfung erforderliche Menge. Man thut wohl, vor juristisch gültigen Zeugen die Probe zu entnehmen, letztere zu teilen und die eine Hälfte versiegelt einer etwaigen Kontrolle vorzubehalten.

2. Herstellung einer engeren Mittelprobe.

Zur Herstellung der Lengeren Mittelprobeaus dem eingesandten Quantum empfiehlt Fr. Nobbeden von ihm angewandten, mit Glanzpapier ausgeklebten viereckigen Pappkasten (Handbuch S. 425).

Fig. 239. Kornprobenatecher.

Fig. 238. Kleeprobenstecher.

9 Der Kleeprobenstecher ist für 75 Pf., der Kornprobenstecher für 8 M. das Stück von dem Klempner Matthes in Tharand zu beziehen

in welchen die Probe gebracht und horizontal geschüttelt wird, bis eine gleichmässige Verteilung nach Massgabe der specifischen Gewichte anzunehmen ist; alsdann werden 4—5 Partien in 4 bis 5 Inseln oder auch in Kreuzform an verschiedenen Stellen isoliert und ihr Inhalt im Gesamtbetrage der zur Untersuchung erforderlichen Menge mittelst Hornspateln aufgenommen. 1)

Über die Menge der zur Untersuchung zu verwendenden "engeren Mittelprobe" vergl. S. 701.

8. Bestimmung der Echtheit des Samens.

Die Echtheit der Gattung und Art der meisten Kultursamen ist, wie schon S. 701 gesagt, von der Kontrollstation unschwer zu konstatieren, da deren Vorstand die nötigen Kenntnisse und ausserdem eine Mustersammlung besitzen muss. Selbst Lolium italicum und perenne, Festuca pratensis und Lolium perenne, die hauptsächlichsten PoæArten (P. pratensis, trivalis, nemoralis, annua) lassen sich allenfalls unterscheiden, doch ist in dem Gutachten Vorsicht zu empfehlen. Manche Samenarten: Trifolium medium und pratense, Medicago sativa und media, Brassica-Arten sind wohl in einzelnen scharf ausgeprägten Körnern, zum Teil mit Hilfe des Mikroskopes, zu unterscheiden, nicht aber in Massen. Eine Garantie für die Echtheit von Varietäten von Brassica, Raphanus, Trifolium (z. B. das Cow-Gras, Trifolium pratense, perenne), von Cerealien, Hülsenfrüchten etc. hat die Kontrollstation abzulehnen und auf die Entscheidung durch die sonst unzulässige Feldprobe zu verweisen, wofür der Käufer in diesen Beziehungen vom Händler Garantie zu fordern hat.

Das Gesetz steht solcher Forderung zur Seite.

Die Untersuchung von "Grasgemischen" ist von der Kontrollstation abzulehnen und dahin zu streben, dass das Angebot solcher Sortiments in den Katalogen der Samenhändler verschwinde (vergl. S. 701).

Motive: Die Kontrollstation hat nur nach objektiven botanischen Merkmalen die Samen zu bestimmen, überhaupt den streng wissenschaftlichen Standpunkt in der Arbeit festzuhalten, damit nicht durch zweifelhafte und irrige Behauptungen das Ansehen der Institute untergraben werde.

Die sogenannten "Grasgemische" sind meistens ohne Prinzip zusammengestellte Gemengsel fragwürdiger und jedenfalls ungeprüfter Samen; ihre Verwendung ist entschieden zu widerraten. Ein (an sich empfehlenswerter) Mischbestand auf Wiesen ist durch Einkauf und Prüfung der einzelnen zu verwendenden Samenarten herzustellen.

Eine sehr häufig an die Samenkontrollstationen herantretende Frage ist die, ob ein Rotklee deutsche bezw. einheimische oder amerikanische Saat ist?

Da der amerikanische Rotklee bei uns leicht auswintert oder doch im allgemeinen, besonders aber im zweiten Jahr, geringere Erträge liefert, so ist diese Frage keine müssige.

Wenn der Kleesamen nicht gesiebt ist, so kann man den amerikanischen Rotklee an seinen charakteristischen Unkrautsamen: Setaria (germanica?), Panicum capillare L., eine Plantago-Art, Helminthia echioïdes G., Ambrosia artemisiaefolia L., Arthrolobium coronilla Koch, Digitaria (sanguinale?), Euphorbia mit Euph. exigua verwandt und eine Verbena-Art erkennen. Am häufigsten kommen die 3 ersten

¹) Man kann sich zur Herstellung der engeren Mittelprobe auch der Fliessprobe bedienen. Man giebt die Gesamtprobe in eine Flasche und lässt aus dieser in streng gleichmässiger Weise ausfliessen, indem man in bestimmten Intervallen mittelst eines kleinen Löffels von dem ausfliessenden Samen auffängt.

Unkrautsamen vor. Von den genannten Unkrautsamen hält man zum Vergleich echte Originalproben vorrätig, welche vom Geh. Hofrat Prof. Dr. Fr. Nobbe in Tharand in bereitwilligster Weise an die Samenkontrollstationen abgegeben werden.

Ist der Rotklee gesiebt, so bleibt meistens nur der Unkrautsamen Setaria zurück und die Beurteilung der Frage wird unsicher, da im deutschen Rotklee eine ähnliche Setaria-Art vorzukommen pflegt. Da das Rotkleesamenkorn selbst keine Unterscheidungsmerkmale bietet, so bleibt in solchen Fällen nichts anderes übrig, als die Feldprobe entscheiden zu lassen. Die amerikanische Rotklee-Pflanze ist dicht behaart und hat senkrecht abstehende Haare; die einheimische Rotklee-Pflanze hat dagegen nur spärliche und flach anliegende Haare.

4. Ermittelung der Reinheit.

Zur Ermittelung der Reinheit eines Samens wird die vorgeschriebene Menge der engeren Mittelprobe (vergl. S. 701) auf Glanzpapier ausgebreitet und event. unter Zuhilfenahme einer Lupe mittelst einer Pincette Korn für Korn ausgelesen. 1) Der ausgelesene reine Samen wie die fremden Bestandteile werden beide zurückgewogen.

Als "fremde Bestandteile" sind alle die Dinge zu betrachten, welche nicht der echte Same sind; fremde Samen, selbst von gleichem oder höherem Marktpreis. sind auszuscheiden; ebenso der "Bruch", d. i. Samen, deren Keim zweifellos zerstört ist. Dagegen sind alle echten Samen als solche in Rechnung zu setzen, selbst halbwüchsige, unreife oder sonst anscheinend untaugliche.

Motive: Die Beimengung einer wertvolleren Samenart unter Verkaufswaren pflegt nicht mit dem besten Materiale der Art ausgeführt zu werden, läuft jedenfalls dem Kaufzweck zuwider. Die Qualität der an sich echten Samen wird durch den Keimversuch, event. durch die Volumen- und Gewichtsbestimmung genugsam konstatiert.

Die zur Ermittelung der Reinheit dienende "Spreufege" von Fr. Nobbe (Fig. 240), ist wie folgt eingerichtet und zu benutzen:

 α ist ein Kelchglas von 23 cm Höhe; β ein Becherglas, mittelst eines feinen Drahte aufgehängt, zur Aufnahme der gewogenen Samenprobe; γ ein starkes Gummiband, welches den in der Mitte durchbohrten Glasdeckel fest umschliesst. Die am Ende zugespitzte Glaröhre δ wird in der Durchbohrung des Deckels durch einen eingelegten Gummiring beweglich festgehalten. Mit dieser Glasröhre steht ein Kautschukballen φ mittelst eines kurzen Glasrohres η und eines langen Gummischlauches ε in Verbindung. Während die linke Hand von aussen her die Spitze der Glasröhre in dem Becherglase umherführt, reguliert die rechte durch leichten Druck am Ballon beliebig die Stärke des Luftstroms, welcher die Spreu etc. aufwirbelt und über den Rand des Becherglases hinausführt.

5. Ermittelung der Keimfähigkeit.

Für die Ermittelung der Keimfähigkeit sind eine ganze Anzahl "Keimapparate" im Gebrauch. Der ursprünglich von Fr. Nobbe empfohlene aus Thon bewährt sich nach hiesigen Erfahrungen nicht besonders, weil es sehr schwer hält, denselben von den während der Keimung der Samen sich bildenden Fäulnis- und Schimmel-Produkten, welche die Keimfähigkeit nachfolgender Samen beeinträchtigen zu reinigen. Ich unterlasse es daher, diesen Apparat hier zu beschreiben. In der Praxis wird die Keimfähigkeit vielfach zwischen feuchten Flanelllappen ermittelt. Eine sehr einfache Vorrichtung ist auch:

¹⁾ v. Weinzierl hat zur Erleichterung des Auslesens, besonders zur Unterscheidung von tauben Früchten bei einigen Grassamen einen Spiegelkasten eingerichtet, auf den ich hier verweisen will. Derselbe kann von der Firma Lenoir & Förster in Wien IV Waaggasse 5, bezogen werden.

a) Ein Keimbett aus Fliesspapier. Eine Doppellage weissen Fliesspapiers von etwa 23 cm Länge und 15 cm Breite wird in der umstehenden Form (Fig. 241) viereckig gefalzt, in dem mittleren Quadratraum die Samenkörner verteilt, das Papier darüber zusammengeschlagen und befeuchtet. Hierauf wird das Päckchen auf eine angefeuchtete Doppellage Fliesspapier in einer grossen Glas- oder Porzellanschale (event. Suppenteller)

Fig. 240. Nobbes Spreufege.

gelegt, mit einer ebensolchen Lage bedeckt und bei Zimmerwärme aufgestellt. Die Regulierung der Feuchtigkeit erfordert eine 3 malige tägliche Revision.

b) Keimapparat vom Verfasser. Verfasser hat seit Jahren einen dem v. Liebenberg'schen!) ähnlichen Keimapparat!) eingerichtet, welcher sich schr bewährt hat und aufs wärmste empfohlen werden kann.

4) Wollnys Forschungen auf dem Gebiete d. Agrik -Physik 1879, 2. Bd., S. 379.

²) Derselbe wird von dem Klempner (i. Merckel, Münster in W., Alter Steinweg, zu 3,00 Mk. fürs Stück (nebst Gebrauchsauweisung), oder auch von Fr. Hugershoff in Leipzig geliefert.

Describe hardely are stated as 90 as harder 60 as he are 1.1.

Derselbe besteht aus einem einfachen 20 cm breiten, 23 cm langen und 4 cm hohen viereckigen Kasten von Zinkblech (Fig. 242), welcher in der Mitte durch einen Zinkblechstreifen, der aber nicht bis auf den Boden reicht, in 2 Abteilungen geteilt ist. In jede Abteilung sind 2 Glasscheiben g von ca. 4 cm Breite eingepasst und wird der Apparat wie folgt gehandhabt:

1. Man schneidet aus einer Sfachen Lage gewöhnlichen Filtrierpapiers Streifen von 9¹/₂ cm Breite und 17 cm Länge, legt dieselben der Länge nach so auf die Glasscheiben g, dass nach dem Falzen des Papiers an beiden Seiten gleich lange Streifen herunterhängen und legt die so hergerichteten Glasscheiben wieder in den Apparat.

2. Alsdann füllt man den Blechkasten zu ²/₈ mit Wasser; die in das Wasser tauchenden Papierstreifen ziehen das Wasser an und halten auch den auf der Oberseite

der Glasscheiben befindlichen Teil des Filtrierpapiers fortwährend feucht.

Fig. 241. Keimbett aus Fliesspapier.

Fig. 242. Keimapparat (vom Verf.).

3. Wenn dieser Teil des Filtrierpapiers hinreichend durchfeuchtet ist, presst man dasselbe fest an das Glas an, zählt 2 mal 200 Korn des zu untersuchenden Samens ab und verteilt die einen 200 Korn gleichmässig auf die 2 Papierscheiben der einen Hälfte, die anderen 200 Korn auf die 2 Papierscheiben der anderen Hälfte des Apparates. In jedem Apparate können so bei kleineren Sämereien jedesmal 2 Proben von je 200 Korn zur Bestimmung der Keimfähigkeit angesetzt werden; bei grösseren Sämereien (Lupiuca, Mais etc.) verteilt man die 200 Korn auf die 4 Papierscheiben und nimmt für die Doppelprobe einen zweiten Apparat.

4. Nach Bedecken des Apparates mit dem Zinkdeckel stellt man ihn an einen Ort. der eine annähernd konstante Temperatur von ca. 20° besitzt.

c) Keimapparat von Stainer. In Brauereien ist zur Feststellung der Keimfähigkeit der Gerste auch der Keimapparat von Stainer¹) (Fig. 243—245 in ¹, 10 der natürlichen Grösse) eingeführt.

Vorderseite eine festschließende Thür angebracht ist. Im Innern befinden sich auf 5 ca. 6 cm voneinander entfernt liegenden Etagen aus durchbrochenem Eisenblech 10 Keimplatten, welche aus einem Gemenge von Chamottemehl, Sägespänen und feinem Kohlenstaub hergestellt und sehr porös sind. Jede der Keimplatten (Fig. 245 in ½ der natürlichen Größe und Fig 243 und 244) ist 15 cm lang, 6 cm breit und 1 cm dick. Auf der Oberseite besitzen sie in 5 Reihen 100 ovale Vertiefungen (Keimzellen) zur Aufnahme von je einem Korn. Zur Aufnahme der Keimplatten dienen blecherne Schalen (bb), in welche je ein Filzplättehen (cc) von derselben Größe wie die Keimplatte gelegt wird.

¹) Thausing, Wiener landw. Ztg. 1877, No. 10 — Allgemeine Zeitschr. für Bierbrauerei etc. 1877

Um die Samen, unabhängig von der Lufttemperatur, bei einer beliebig hohen Temperatur keimen lassen zu können, hat Stainer bei seinem Apparate eine kleine Heizvorrichtung angebracht, die es ermöglicht, die Temperatur innerhalb des Apparates nach Wunsch zu regeln.

Es sind nämlich ausser der äusseren Wand innen noch 2 Wandungen aus dünnem Blech vorhanden, die zwisehen sich einen Raum d frei lassen, der mit dem Gefäss e (Fig. 243) kommuniziert. Der Raum d, ebenso das Gefäss e, ersteres bei f (Fig. 244) werden nötigenfalls mit Wasser von beliebig hoher Temperatur gefüllt. Dieses Wasser kann vermittelst des Petroleumlämpehens g warm erhalten und bei k abfliessen gelassen werden. Um die Ausstrahlung der Wärme zu vermindern, ist der Raum bei h (Fig. 243) mit Asche ausgefüllt; durch die beiden Luftkanäle i i strömt frische Luft in den Apparat; 1 ist ein Dunst-

Fig. 348.

Fig. 244.



Fig. 245, Keimapparat von Stainer,

Fig. 246. Keimapparat von Goldewe und Schönjahn.

schlauch, der die Wasserdämpfe abführt. Durch diese Einrichtung wird eine stete Lufter neuerung im Apparate herbeigeführt; m ist ein kleines Tropfschälchen.

Die Temperatur innerhalb des Apparates wird mittelst des Thermometers n (Fig. 244), dessen Quecksilberkugel in das Innere des Apparates reicht, beobachtet.

Für Brauereien genügt ein Apparat, der billiger zu stehen kommt. Will man den Apparat in Benutzung nehmen, so taucht man die Keimplatten in Wasser, welches sie rasch aufsaugen, bringt in jede Zelle ein Gerstenkorn und giesst in die Blechschalen etwas Wasser. Jede Gerstenprobe wird 2 Keimplatten beanspruchen, so dass man auf einmal ö Gerstensorten auf ihre Keimkraft prüfen kann. Will man bei der eben herrschenden Lufttemperatur keimen lassen, so hat man weiter nichts zu thun, als von Zeit zu Zeit nachzusehen, ob die Filterunterlagen gut mit Wasser durchgetränkt sind, und wenn nötig Wasser nachzugiessen. Die Keimplatten werden öfter durch Auskochen gereinigt.

Stainer verfertigt noch einen kleinen und billigen Apparat, 1) bestehend aus einer runden, porösen Keimplatte mit 100 Vertiefungen zur Aufnahme der Gerstenkörner, die auf eine mit feuchtem Sand gefüllte Schale gelegt und mit einem Glassturz überdeckt wird. Der Sand wird während der Keimprobe mässig feucht gehalten.

d) Keimapparat von Goldewe und Schönjahn in Braunschweig. Dieser in Fig. 246 abgebildete Apparat findet ebenfalls in Bierbrauereien mit gutem Erfolg Anwendung.

Auf der Einschnürung eines Glasgefässes a liegt die mit 100 kleinen, nach unten sich verjüngenden Öffnungen versehene Keimplatte b, die nur aus glasiertem Steingut angefertigt ist. Will man den Apparat in Benutzung nehmen, so füllt man das Gefäss a beinahe ganz mit Wasser; dann steckt man in jede Öffnung der Keimplatte ein Gerstenkorn mit dem Keimende nach unten, bedeckt die Körner oben mit einer dünnen Sandschicht, befeuchtet diese mit reinem Wasser und deckt den mit einem Thermometer versehenen Filzdeckel e darauf. Das Keimen verläuft in dem Apparat rasch und gleichmässig.

Wenn man mit manchen Keimapparaten nicht zufrieden ist, so liegt das meist in der falschen Handhabung derselben. Die zu verwendende Gerste soll man vorher gut waschen, um sie von Staub und Schimmelsporen zu befreien. Man soll die Keimplatten vor jedem Versuche gut reinigen und sie während des Keimversuches niemals sehr nass halten, weil die Gerstenkörner sonst faulen; man muss ferner den Keimapparat an einen mässig kühlen Ort mit reiner Luft stellen (Malztenne), sonst schimmelt die Gerste leicht. Auch muss man die porösen Keimplatten öfter durch Auskochen reinigen. Die Keimplatten dürfen nicht unbedeckt dem Staube ausgesetzt stehen bleiben, sondern sind bedeckt zu halten. 2)

Den Verlauf der Keimung in einem solchen Keimapparate kontrolliert man anfangs täglich, später alle 2 Tage; man nimmt jedesmal die gekeimten Samen mittelst einer spitzen Pincette heraus bezw. weg und notiert die Anzahl.

Beim Abschluss, d. h. nach Ablauf der oben für die einzelnen Saatwaren vorgeschriebenen Zeit, wird die Summe gezogen und zugleich event. nach Schnittprobe notiert, wie viele der nicht gekeimten Samen noch "hart" (bei Kleesamen etc.) oder "frisch", "grün" (bei Kiefernsamen etc.) geblieben sind.

Bei Beurteilung der Keimfähigkeit ist auch als wesentlich die "Keimungsenergie" zu berüchsichtigen. Bei gleichem Endresultat der absoluten Grösse der Keimfähigkeit ist ein Samen um so besser, je schneller er keimt. Wenn z. B. 2 gegebene Kleesamenproben folgende Ergebnisse an Keimpflanzen geliefert haben:

so würde die letztere, welche in 3 Tagen bereits 84 von den überhaupt $88^{\circ}/_{0}$ Keimen geliefert hat, weitaus den Vorzug verdienen vor der ersteren, welche in dem gleichen Zeitraum erst $20^{\circ}/_{0}$ zur Keimung brachte.

Die Ermittelung der Keimfähigkeit der Runkel- und Zuckerrüben erheischt ein abweichendes Verfahren.

Zwar kann man auch hier ein annähernd richtiges Bild der Keimkraft erhalten, wenn man eine in je 3 Einzelproben gewogene Anzahl Knäule, deren Wassergehalt event bestimmt wird, in ein Keimbett legt, die Keime am 5. Tage ohne sie zu entfernen, zählt, dann bis zum 14. Tage völlig auskeimen lässt und die beobachtete Anzahl Keimpflanzen auf das Kilogramm umrechnet.

¹⁾ Die Stainer'schen Keimapparate sind von J. Stainer (Firma J. Stainer & Hoffmann, Samenhandlung in Wiener-Neustadt, Niederösterreich) zum Preise von 40 bezw. 30 Gulden der grosse und zu 3 Gulden der kleine Apparat zu beziehen.

³) Aubry empfiehlt einige weitere Keimkästen (Zeitschr. f. d. gesamte Brauwesen 1885, Bd. 8, S. 77).

Angenommen ein Runkelrübensamen enthält $1.89^{\circ}/_{0}$ Verunreinigung, 100 Knäule wiegen im Mittel der 3 Proben 3,8916 g, davon sind im Mittel der 3 Proben (1 Knaul mit 4 Keimen, 8 Knäule mit 3 Keimen, 20 Knäule mit 2 Keimen, 27 Knäule mit 1 Keim) also im ganzen 56 Knäule mit 95 Keimen keimfähig, so ergiebt 1 kg reine Knäule $\frac{56 \times 1000}{3.8916} = 14389$ keimfähige Knäule mit 24412 Keimen,

oder 1 kg Verkaufsware mit $98,11^{\circ}/_{\circ}$ reinen Knäulen $\frac{14389 \times 98,11}{100} = 14117$ keimfähige Knäule mit 23 951 Keimen.

Für genaue Untersuchungen ist indes nach Fr. Nobbe wie folgt zu verfahren:

Von der eingesandten Probe, die erst sorgfältig gemischt wird, werden 1. eine Probe zur Wasserbestimmung (25-30 g), 2. eine Probe zur Bestimmung der fremden Bestandteile genommen. Letztere wird erst abgesiebt, dann längere Zeit zwischen den Händen abgerieben, um die Hüllblätter zu entfernen, und dann ausgelesen.

Von der rohen Probe werden 3mal 100 Knäule so abgezählt, dass sie möglichst einen Durchschnitt der ganzen Probe darstellen, und diese gewogen. Diese Gewichte, sowie die von 3mal tausend abgezählten Knäulen werden zur Berechnung der Anzahl Knäule im Kilogramm benutzt.

Nach 6—15 stündigem Quellen kommen die Knäule in ein Keimbett von Fliesspapier oder auch in einen Keimapparat wie Fig. 242, S. 708. Das Keimbett steht zweckmässig in einem Keimschranke, der durch Thermoregulator und Gasheizungseinrichtung möglichst auf 20° erhalten wird. Dabei muss für eine genügende Feuchtigkeit des Keimbettes Sorge getragen werden. Nach dem 3. Tage genau erfolgt die erste Revision. Die 100 Knäule werden sorgfältigst darauf angesehen, wie viel Keime jeder von ihnen geliefert hat. Die ungekeimten verbleiben im alten Keimbett. Die mit 1 Keim kommen in ein Keimbett für sich, die mit 2 Keimen kommen in ein weiteres, die mit 3, 4 etc. ebenso. Vorher werden aber die Keime sorgfältig ausgestochen, die letzten Reste der Cotyledonen ausgebohrt und die das Loch umgebenden Hüllblätter weggeschnitten.

Der Stand wird im Journal notiert. Am 5. Tage (Keimungsenergie), am 8., 11. und 14. (Abschluss) erfolgt abermals Revision, bei welcher die Knäule nach Massgabe der von ihnen gelieferten Keime in entsprechend höhere Keimbetten zu den schon vorhandenen gelegt werden, also: ein Knaul aus dem Keimbett mit 1 Keim, wenn er 2 neue Keime geliefert hat, kommt in das Keimbett mit 3 Keimen, ein Knaul aus dem mit 2, wenn er 1 neuen Keim lieferte, ebenfalls in das mit 3 etc. Die Anzahl der Keime lässt sich dann leicht finden, wenn man die Anzahl Knäule mit der Zahl ihrer Keime multipliziert und diese Produkte dann addiert. Der Unterschied der Anzahl Keime zwischen 2 Revisionen giebt die Tagessumme (S).

Probe		Keimen- Summe				
No.	0	1	2	3	4	Summe
I	54	20	14	8	4	88
II	_	_	_		<u> </u>	l –
Ш	-		_	<u> </u>	_	_
Mittel		_		_	_	_

Schema am 3. Tage.

Nach jeder Revision werden die Keime, wie oben angegeben, ausgestochen. Am 14. Tage, nach der letzten Revision werden die Knäule 2- oder 3mal durchgeschnitten und nachgesehen: a) wie viel frische Samen darin enthalten sind, b) wie viel faule, c) wie viel leere Höhlen. Letztere rühren nämlich nicht nur von den ausgebohrten Keimen allein her, sondern z. T. davon, dass die Samen vor der Reife von Vögeln ausgefressen wurden. Auf Grund dieser Schnittprobe wird nun die nach folgendem Schema ausgeführte Zusammenstellung gemacht und das Mittel davon aus den 3 Proben zur weiteren Berechnung verwendet.

A Anzahl Knäule	B mit Kei- men	Frische Samen	Faule Samen	Leere Höhlen	Summe (a + b + c)	Keimlingen also	keimt A B	Gekeint in ⁰ / ₀ der vorkan- denca Sames
	0 1 2 3 4	 						

No. II und III; aus den 3 Bestimmungen wird das Mittel genommen.

Die Resultate werden wie vorhin auf 1 kg der natürlichen lufttrocknen und der wasserfreien Knäule umgerechnet (vergl. Beantwortungsformular S. 716).

Für die Reinheit und Keimfähigkeit der wichtigsten Samenarten können nach Fr. Nobbe folgende erfahrungsmässige Durchschnittszahlen gelten:

	Fremde Bestand- teile	Von 100 reinen Samen keimen		Fremde Bestand- teile	Von 100 reinen Samen keimen
Roggen	0-0,1	95~100	Engl. Raigras	0,5-2,5	8595
Weizen	0 - 0,1	95—100	Ital. Raigras	2-5	8090
Hafer	0-0,1	90 – 100	Franz. Raigras	5—10	70-80
Gerste	0-0,1	90-100	Wiesenschwingel	2-5	50-60
Mais	0-0,1	90-100	Schafschwingel	2-5	50-60
Rotklee	0,5-0,5	85-95	Wiesenrispengras .	1-5	30-40
Schwed. Klee	0,5-2,0	80-90	Knaulgras	2-5	70-80
Weissklee	0.5 - 2.0	80-90	Kammgras	510	7080
Inkarnatklee	0.5 - 1.5	8090	Honiggras	5-10	30-35
Luzerne	0,5—1,5	85—95	WiesFuchsschwanz	5—10	2535
Sandluzerne	0,5-1,5	7585	Goldhafer	10-20	30-40
Gelbklee	0,5-1,5	80 - 90	Fioringras	10—15	60-70
Wundklee	1—2	70-80	Runkelrübe	0,5-1	(1 80—90 ti
Esparsette	0	70-80	Cichorie	1-2	8595
Serradella	0,5-1,5	70-80	Raps	0-0,5	95—100
Saatwicke	0,5-1	90-100	Saatlein	0,5-1	90-100
Lupine	0	90-100	Ackerspörgel	0,5-1	95-100
Erbse	0	95-100	Kiefer	0—1	85 - 95
Timotheegras	0,5-2	9095	Fichte	0—1	85-95

¹⁾ Auf die Samen, nicht auf Knäule bezogen.

Als "Gebrauchswert" einer Samenart gilt die aus Reinheit und Keimkraft berechnete Prozentzahl. Der Rechnungsansatz wird auf das nach dem Auslesen verbliebene Gewicht der Probe basiert, indem angenommen wird, dass die durch letztere bedingten Verluste (Verstäuben, Wasserverdunstung, zufällige Verluste) dem Durchschnittscharakter der Probe entsprechen.

Ausführung:

Also angenommen, man habe 25 g Rotklee abgewogen und darin 24,565 g reinen Samen und 0,411 g Verunreinigung gefunden, so beträgt die Summe der zurückgewogenen Samenbestandteile 24,565+0,411=24,976, also die Verunreinigung (x) in Prozenten: 24,976:0,411=100:x (= $1,64^{\circ}/_{\circ}$).

Also Verunreinigung = $1,64^{\circ}/_{0}$, reiner Samen = $98,36^{\circ}/_{0}$.

Hat der reine ausgelesene Samen eine Keimfähigkeit von $88,55^{0/0}$ ergeben, so ist der Gebrauchswert = $\frac{98,36\times88,55}{100}$ = $87,10^{0/0}$.

H. Rodewald!) hat gezeigt, wie man die mittleren und wahrscheinlichen Fehler bei den Bestimmungen der Reinheit, Keimfähigkeit und des daraus sich ergebenden Gebrauchswertes nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung finden kann und in wie weit die theoretisch berechneten Fehler mit der praktischen Ausführung übereinstimmen. Ich kann hier auf diese Arbeit nur verweisen.

6. Sonstige Bestimmungen.

a) Absolutes Gewicht und Wassergehalt. Das absolute Gewicht der Samenkörner ist von der grössten Wichtigkeit, weil mit der Höhe des Gewichtes ausser den Keimen auch die Menge der vorhandenen Reservenährstoffe anwächst.

Da das natürliche Gewicht der Samen (so bei Getreide, Runkeln, Gräsern etc.) nicht selten durch Anfeuchten mit Wasser kurz vor dem Verkauf künstlich erhöht zu werden pflegt, so empfiehlt sich im Verdachtsfalle eine gleichzeitige Bestimmung des Wassers, und sei bemerkt, dass die Samen für gewöhnlich im natürlichen Zustande 11 bis 15% Wasser enthalten.

b) Specifisches Gewicht. Dasselbe wird, wenn überhaupt, mittelst des mit Thermometer versehenen Pyknometers oder auch mit dem Schuhmann'schen Pyknometer (S. 112) und unter Anwendung von Solaröl bestimmt.

In letzterem Falle findet man das specifische Gewicht direkt durch Division des absoluten Gewichtes mit der Anzahl der verdrängten ccm. Bei Anwendung des Pyknometers und von Solaröl multipliziert man das gegen letzteres gefundene specifische Gewicht der Körner mit dem specifischen Gewicht des Solaröles. Ist z. B. das specifische Gewicht von Weizenkörnern in dem Solaröl bei $15^{\circ} = 1,523$ gefunden, beträgt das des Öles gegen Wasser bei dieser Temperatur = 0,915, so ist das specifische Gewicht der Weizenkörner gegen Wasser von $15^{\circ} = 1,523 \times 0,915 = 1,3915$.

c) Bestimmung des Volumengewichtes. Zur Bestimmung des Volumengewichtes, besonders von Getreide, pflegt jetzt allgemein der von der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission geprüfte "Getreideprober"") von nachstehender Einrichtung (Fig. 247) angewendet zu werden, der in einem tragbaren Behälter geliefert und wie folgt gehandhabt wird:

Man hebt zuerst den Vorlaufkörper D und das Füllrohr B, darauf das Mass A aus dem Behälter. Der Inhalt des Masses A wird durch Umkehren über die hohle Hand ent-

¹⁾ Landw. Versuchs-Stationen Bd. 36, S. 105, 115 und Bd. 37, S. 89.

⁹) Derselbe kann von der Firma Sommer & Bunge (Berth. Pensky Nachfolger) Berlin SW., Wilhelmstr. 122, bezogen werden.

leert. Das leere Mass A mit dem Vorlaufkörper D muss an der Wage mit der leeren Gewichtsskala übereinstimmen.

Zum Gebrauch wird das Mass A auf den Tisch gestellt, das Messer C in den Schlitz S S (Fig. 248) gesteckt, der Vorlaufkörper D auf das Messer gelegt und das Füllrohr B, mit seinen 4 Ausschnitten auf die Vorsprünge des Masses A passend, fest aufgesteckt.

Die Füllung mit Getreide erfolgt nun unter Vermeidung aller Störungen, namentlich nicht zu langsam, und nachdem das Füllrohr voll ist, wird es mit einem geraden Gegenstand abgestrichen. Bei dem folgenden Herausziehen des Messers soll jede Erschütterung vermieden werden. Das Messer wird nun durch den Schlitz S S geführt, wobei die am Schlusse zwischen Gefässwand und Messer etwa eingeklemmten Körner zu durchschneiden

Fig. 247.

sind; das überschiessende Getreide wird ausgeschüttet, das Füllrohr abgenommen, die etwa noch eingeklemmt vorgefundenen Körner beseitigt und dann das Messer entfernt.

Fig. 248.

Zur Wägung hängt man die Gewichtsschale E, mit einem oder mehreren der Scheibengewichte belastet, mit ihrer Öse an die Wage, das gefüllte Mass wird an den anderen Wagearm gehängt. Spielt die Wage noch nicht ein, so wird durch Zulegen von kleinen Plattengewichten auf die eine oder andere Seite der Gewichtsunterschied ausgeglichen

Bei der Verpackung werden der Wagebalken und die Plattengewichte in das Gewichtskästehen gelegt, letzteres wird in das Mass geschoben, das Mass wird dann in die Kapsel versenkt, das Füllrohr wird mit der engeren Seite nach unten über das Gewichtskästehen in das Mass geschoben, die Gewichtsschale mit den Scheibengewichten wird aufrecht in das Rohr versenkt, der zum Schutze beigegebene durchbohrte Holzkörper über den Stiel geschoben und der Vorlaufkörper oben aufgelegt.

7. Gehaltsspielraum (Latitüde).

Nach den bis jetzt von den Vorstehern deutscher landw. Versuchs - Stationen getroffenen Vereinbarungen soll eine Latitüde zu Gunsten des Verkäufers bis zu $5\,^0/_0$ des Gebrauchswertes als den Fehlergrenzen der Versuche gemäss ausreichend

erachtet worden, d. h. wenn z. B. von $83,5\,^0/_0$ garantiertem Gebrauchswert nur $79,32\,^0/_0$ (also $4,18\,^0/_0$ weniger) gefunden werden, so muss sich der Käufer, ohne Schadenersatz beanspruchen zu können, zufrieden geben. Fehlt mehr, also etwa $6\,^0/_0$, oder wenn statt $83,5\,^0/_0$ nur $77,5\,^0/_0$ vorhanden sind, so muss Vergütung eintreten und in diesem Falle nach vielfachen Kontraktsbestimmungen für den ganzen Fehlbetrag.

Ist der vereinbarte Preis = 50 M. für 1 Ctr. gewesen, so kostet nach der Garantie eine Einheit Gebrauchswert $\frac{50}{83,5}$ = 0,597 M., also sind vom Preise abzuziehen 0,597 × 6 = 3,58 M.; oder wenn die zugestandenen 4,18% Latitüde auch in grösseren Differenzfällen gelten, kann 0,507 (6,00 — 4,18) = 1,09 M. vom vereinbarten Preise abgezogen werden.

Was den Gehalt an Seide (Cuscuta, Kleeseide oder Flachsseide) anbelangt, so soll ein Gehalt an Cuscuta bis zu 10 Körnern für 1 kg in einer als "seidefrei" verkauften Ware einen Abzug von $5\,^0/_0$ des Kaufpreises bedingen, ein Gehalt von 11—30 Körnern einen Abzug von $10\,^0/_0$. Wenn aber der Gehalt an Cuscuta die Ziffer von 30 Körnern pro 1 kg überschreitet, soll der Käufer berechtigt sein, die Ware zur Disposition zu stellen.

8. Einrichtung des Untersuchungsheftes und der Beantwortung des Befundes.

Nach Fr. Nobbe soll das Protokollbuch zweckmässig enthalten:

- 1. Laufende Nummer des Versuchs.
- 2. Datum des Eingangs und Namen des Einsenders.
- 3. Botanischen und angeblichen Namen des Samens.
- 4. Bezugsquelle; Preis pro 50 kg und garantierte Prozente des Gebrauchswerts.
- 5. Gesamtgewicht der eingegangenen Probe.
- 6. Gewicht der zur Untersuchung verwendeten Menge.
- 7. Gewicht der echten und reinen Samen in Gramm.
- 8. Gewicht von 1000 Körnern, Anzahl in Kilogramm, specifisches Gewicht, Volumgewicht.
- Gewicht der fremden Bestandteile, event. Spreu und Bruch, Sand, Unkrautsamen in Gramm.
- 10. Fremde Bestandteile in Prozenten.
- 11. Kleeseidesamen in absoluter Zahl und auf 1 kg berechnet.
- 12. Datum der Vorquellung.
- 13. Datum der Übertragung ins Keimbett.
- 14. Art des Keimbetts (A = Apparat, F = Fliesspapier, S = Sand).
- 15. Data der Revision und Anzahl der kassierten Keimlinge (ca. 10 Rubra).
- 16. Summe der schliesslich gekeimten Samen.
- 17. Anzahl der ungequollenen Samen, absolut und prozentisch.
- 18. Gesamtkeimungsprozent, hart oder grün gebliebene Samen.
- 19. Gebrauchswert nach Reinheit und Keimkraft.
- 20. Allgemeine Bemerkungen.
- In das tiber eine vollständige Untersuchung zu erstattende Referat ist folgendes aufzunehmen:

(Auf der ersten Seite dürfte a) zur Vermeidung von Missbrauch die Notiz Platz finden, dass das Referat seitens eines Samenhändlers nicht als Attest verwertet werden dürfe; b) der Tarif; c) die Bedingungen der Untersuchung; d) statistische Notizen über den mittleren Gebrauchswert der gebräuchlichsten Samenarten.)

Dann folgt auf dem 2. Blatt, dem eigentlichen Beantwortungsformular;

1. Die Registrandennummer; 2. die richtige botanische Bezeichnung der Probe; 3. das Gewicht von 1000 Körnern; 4. der Prozentgehalt an fremden Bestandteilen; event.

5. der Kleeseidegehalt pro Kilogramm; 6. die Keimungsenergie; 7. die Summe der von 100 Korn gekeimten Samen und Anzahl der Tage; 8. der Gebrauchswert; 9. Allgemeine Bemerkungen.

Das Beantwortungsformular für Runkel- und Zuckerrübensamen hat Fr. Nobbe z. B. wie folgt eingerichtet:

1. No. der Registrande:	Bemerkungen.
2. Bezeichnung der Probe:	
3. Siegel:	
4. Prozentgehalt der Probe an fremden Bestandteilen Prozent	
5. Wassergehalt der Probe	į
6. Absolutes Gewicht von 1000 lufttrocknen Knäulen Gramm	
" " " 1000 wasserfreien " " 7. 1 kg lufttrockner Knäule enthält	
·· · · · · · · · · · · · · · ·	
1 " wasserfreier " " " 8. 100 Knäule enthalten Fruchthöhlen	
dayon leer	1
mithin Samen	İ
9. 1 kg lufttrockner Knäule enthält hiernach "	!
1 " wasserfreier " " " "	İ
1 " wasserfreier " "	l
in 5 Tagen (Keimungsenergie) Keimpflanzen	1
" 14 " (Keimfähigkeit überhaupt) "	
11. Specifikation des Keimungsverlaufes (in 14 Tagen)	{
Knäule × 0 = Keimpflanzen	
, ×1 = , Von den nicht ge- keimten Samen	I.
$\sim 2 =$ waren beim Abschluss	
, ×3 =	İ
$\sim \frac{4}{5}$ noch frisch Proz.	
$\times 5 = $, gefault	1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1
" ×8 = " taub"	
	!
Knäule Keimpflanzen.	
12. Hiernach liefert 1 kg reiner, lufttrockner Knäule Keimpflanzen	
, , 1 , , wasserfreier , ,	
13. und 1 kg der rohen Probe (unter Berücksichtigung der fremden Bestandteile)	!
lufttrocken ,	1
waggarfrai	1
14. Keimkraft der in den Knäulen vorhandenen Samen	
(in 14 Tagen) Prozent	1
15. Keimungsenergie der in den Knäulen vorhandenen Samen	
(in 5 Tagen)	

Auf der Rückseite des Formulars befinden sich die vorstehenden Angaben allgemeiner Natur über die von den einzelnen Sämereien einzusendenden Mengen, die mittlere Keimungsenergie und Keimfähigkeit etc.

Darstellung der Lösungen der Reagentien.

Über die Prüfung der Reagentien auf Reinheit vergl. die Schrift von C. Krauch: "Die Prüfung der Reagentien auf Reinheit". Berlin bei Julius Springer 1896.

1. Normal-Schwefelsäure bezw. Normal-Salzsäure.

Als Normalsäure pflegt allgemein Normal-Schwefelsäure angewendet zu werden, welche für 1.1 = 40 g (richtiger 1) 40,03 g) SO_3 oder 49 g (richtiger 1) 49,04 g) H_2SO_4 enthält. Bei Anwendung von Salzsäure hat die Normalsäure = 36.46 g HCl für 1.1.

Man stellt zunächst annähernd richtige Lösungen her, indem man entweder 52-53 g reine konzentrierte englische Schwefelsäure mit Wasser zu 1 l verdünnt, oder indem man Schwefelsäuremischungen von 1,032-1,033 specifischem Gewicht (mit 41-42 g $\mathrm{SO_3}$ pro 1 l) herstellt; für die Bereitung der Normalsalzsäure dient eine verdünnte Salzsäure von 1,018-1,019 specifischem Gewicht (mit 37-39 g HCl pro 1 l).

a) Zur genauen Einstellung der Säurefüssigkeit²) füllt man eine Quetschhahnbürette mit der betreffenden Säurelösung, eine zweite mit einer Natronlauge, welche annähernd die Normalmenge von 31 g (richtiger¹) 31,06 g) Na₂O pro 1 l enthält, lässt dann 20 ccm der Säure in ein etwa 100 ccm Wasser enthaltendes Becherglas ablaufen, färbt mit Cochenillelösung gelb oder mit Lackmustinktur schwach rötlich und setzt sodann von der Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit eben rot bezw. blau erscheint. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab. Man erfährt so, in welcher Beziehung die Natronlauge zur Säure steht.

Man füllt alsdann Säure- und Laugebürette aufs neue, wägt von reinem, vollkommen wasserfreiem kohlensauren Natrium³) zwei Portionen ab, welche etwa 1,0—1,5 g betragen, bringt sie in Kochfläschchen von etwa 300 ccm Inhalt und löst jede Portion in 100—150 ccm Wasser.

¹⁾ Vergl. nachstehende neue Atomgewichtstafel.

²⁾ Nach R. Fresenius, Anleitung zur quant. Analyse, 6. Aufl., 2. Bd., S. 251.

⁸) Das reine wasserfreie kohlensaure Natrium stellt man sich aus käuflichem, möglichst reinem doppeltkohlensauren Natrium her. Man zerreibt dasselbe, bringt es in einen Trichter, welcher in der Spitze ein kleines Filter enthält, drückt es fest, ebnet die Oberfläche, legt eine mehrfache Lage Filtrierpapier darauf, giesst wiederholt kleine Mengen kalten destillierten Wassers auf und setzt dieses Auswaschen so lange fort, bis die ablaufende Lösung sich als ganz frei von Schwefelsäure und von Chlor erweist. Man trocknet dann das ausgewaschene Salz und erhitzt es mässig in einer Platinschale, um das doppeltkohlensaure Salz in wasserfreies, einfach kohlensaures Salz überzuführen. Dies zerreibt man und hebt es zum Gebrauche auf. Vor dem Abwägen erhitzt man eine geeignete Menge im Platintiegel längere Zeit mässig und bringt das noch heisse Pulver in ein warmes, trocknes, zu verschliessendes Röhrchen, welches im Exsikkator auf bewahrt wird.

Man erwärmt eine der Lösungen des kohlensauren Natriums, setzt Cochenillelösung oder Lackmustinktur zu und fügt aus der Bürette in kleinen Portionen unter Umschwenken soviel von der Säure zu, dass die Flüssigkeit gelblich bezw. rötlich-violett geworden ist.

Man erhitzt sodann zum gelinden Sieden und erhält eine Zeit lang darin. Die Flüssigkeit wird hierbei in dem Masse, als die freie Kohlensäure entweicht, rot bezw. bei Anwendung von Lackmustinktur wieder blau. Man lässt weiter Säure zufliessen, bis auch nach dem Kochen die Flüssigkeit deutlich gelb bezw. gelbrot bleibt, und lässt alsdann aus der Laugenbürette soviel Natronlauge vorsichtig zutropfen, bis die Flüssigkeit eben hellrot bezw. blau erscheint. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab, berechnet aus der verbrauchten Lauge nach dem oben gefundenen Verhältnisse die überschüssig zugesetzte Säure, zieht diese von der im ganzen verbrauchten Menge Säure ab und erhält so die Menge, welche zur Sättigung der abgewogenen Menge des kohlensauren Natriums gedient hat, und damit auch den genauen Gehalt der darin enthaltenen Säure; denn 1 Äquivalent kohlensaures Natrium oder 53,06 g desselben entsprechen 1 Äquivalent Säure, also 40 g bezw. 40,03 g Schwefelsäure oder 36,46 g Salzsäure etc.

Beispiel: Angenommen, es sei gefunden, dass 20 ccm der Säure = 19,5 ccm Natronlauge entsprechen; zu 1,2 g kohlensaurem Natrium seien verbraucht 22 ccm Säure und zum Zurücktitrieren der überschüssig zugesetzten Säure 1,2 ccm Natronlauge; da 20,0 ccm Säure = 19,5 ccm Natronlauge sind, so entsprechen 1,2 ccm Lauge = 1,23 ccm Säure. Zur Sättigung des kohlensauren Natriums sind somit verbraucht 22—1,23 = 20,77 ccm.

Diese enthalten also die dem 1,2 g verwendeten kohlensauren Natrium äquivalente Menge Schwefelsäure oder Salzsäure etc., welche bei ersterer, berechnet aus dem Ansatze:

$$53,06:40,03=1,2:x$$

zu 0,90531 g Schwefelsäure sich ergiebt; bei letzterer, aus dem Ansatze:

53.06:36.46 = 1.2:x

0,82457 g Salzsäure.

Da diese Mengen in 20,77 ccm enthalten sind, so ergiebt sich für 1000 ccm ein Gehalt von 43,5874 g Schwefelsäure oder 39,7005 g Salzsäure.

Man verfährt mit der zweiten Portion kohlensaurem Natrium genau in derselben Weise und vergleicht, ob beide Bestimmungen dasselbe oder fast dasselbe Resultat ergeben, was am anschaulichsten dadurch hervortritt, dass man beide Resultate auf 1 g kohlensaures Natrium umrechnet.

Differiert der Säuregehalt aus den beiden Bestimmungen nicht mehr als um 0,1 g auf 1000 ccm berechnet, so wird das Mittel aus beiden Bestimmungen als richtig angenommen. Ist die Differenz jedoch grösser, so muss mit einer neuen Portion kohlensaurem Natrium ein dritter Versuch angestellt werden.

Aus der nach oben hergestellten etwas stärkeren Säurelösung wird die Normalsäure hergestellt, indem man dieselbe so verdünnt, dass in 1000 ccm, gemessen bei 17,5°, die Äquivalentzahl der betreffenden Säure in Grammen enthalten ist.

Wären, wie im obigen Beispiel, in 1000 ccm nach der ersten Bestimmung 43,5874 g, nach der zweiten 43,6466 g, im Mittel also 43,6170 g Schwefelsäure gefunden, so müssten nach der Gleichung:

$$40.0:1000 = 43.617:x; x = 1090.4,$$

je 1000 ccm der verwendeten Schwefelsäurelösung durch Zusatz von destilliertem

Wasser zu 1090,4 ccm verdünnt werden. Es geschieht dies einfach, indem man einen Literkolben bis an die Marke mit der Säure, deren Temperatur auf 17.5° gebracht ist, füllt, dieselbe vorsichtig in die grössere, zum Aufbewahren bestimmte trockene Flasche giesst, dann den Kolben mit 90,4 ccm Wasser, welche man mit einer Bürette oder Pipette abmisst, ausspült und in die grosse Flasche nachfüllt. Man bringt dann nochmals etwa die Hälfte der Flüssigkeit in den Kolben zurück, spült um, bringt wieder in die Flasche, mischt und bewahrt auf.

An Stelle von Natriumkarbonat kann man auch Kaliumkarbonat, hergestellt aus reinem Kaliumbitartrat durch Veraschen, verwenden (vergl. unter Normalalkali S. 720).

b) Man kann den Gehalt der stärkeren Säurelösungen auch derart feststellen, dass man je 10 bezw. 20 ccm bei Schwefelsäure, nachdem man dieselben mit Wasser stark verdünnt, erst ammoniakalisch und dann salzsauer gemacht hat, 1) mit Chlorbaryum, bei Salzsäure mit salpetersauer gemachter Silbernitratlösung, welche vor dem Erwärmen im Überschuss zugesetzt wird, fällt und aus dem schwefelsauren Baryum bezw. dem Chlorsilber den Gehalt berechnet. Auch hier wird aus mehreren gut übereinstimmenden Versuchen das Mittel genommen.

Hätten z. B. 20 ccm 0.84 g Schwefelsäure (SO₃) ergeben, so enthielten 1000 ccm 42 g. Es müssten demnach nach dem Ansatze:

$$40:1000=42:x; x=1050,$$

je 1000 ccm durch Zusatz von Wasser zu 1050 ccm verdünnt werden.

c) Zur weiteren Prüfung der Säureflüssigkeit löst man 6,61 g chemisch reines, wasserfreies, schwefelsaures Ammon (mit 21,24%) N) in 1 l Wasser und bestimmt in 100 ccm der durchgemischten Lösung das Ammoniak nach S. 136, durch Destillation mit frisch gebrannter Magnesia, indem man 20 ccm Säure vorlegt. Da 100 ccm Ammoniaksalzlösung = 0,661 g Salz = 0,1404 g Stickstoff enthalten, so muss man, wenn das Salz rein und die Säure richtig ist, genau 10 ccm der letzteren zur Bindung des Ammoniaks gebrauchen.

Anm. Wenn die titrierten Lösungen auch noch zu anderen als bloss Stickstoffbestimmungen verwendet werden, z. B. für Titration von organischen Säuren, wobei gleichzeitig oder nur wie bei Butter, Fetten, Bier etc. der Säuregehalt in verbrauchten ecm Normalalkali ausgedrückt wird, so empfiehlt sich, stets genau normale Säurelösungen vorrätig zu halten und darauf die Alkalilauge einzustellen.

Dient indes die titrierte Säurelösung vorwiegend nur zu Stickstoffbestimmungen und nur vereinzelt zu obigen Zwecken, so kann man auch die Herstellung einer ganz genauen Normalsäure, welche durchweg nicht mit einer einmaligen Verdünnung und Titerstellung erreicht wird, daher viel Zeit erfordert, umgehen, indem man nur eine annähernd normale Lösung (also 41—43 g SO₃ oder 37—38 g HCl für 1 l) darstellt und hierin genau den Säuregehalt, wie vorstehend angegeben ist, ermittelt.

Die Lauge wird alsdann annähernd auf 1/4 Normal verdünnt, gegen die Säure eingestellt und der N-Faktor nach dem bekannten Säuregehalt jedesmal besonders berechnet. Selbstverständlich macht man sich von der titrierten Säure je nach der Stärke des

Verbrauchs einen Vorrat von 10, 20 und mehr Litern.

Behufs Einfüllung der titrierten Säuren bedient man sich zweckmässig Büretten,²) bei welchen unten ein Glasröhrehen angesetzt ist, durch welches mittelst eines Heberrohres aus der höher stehenden Glasflasche jedesmal die Säure eingefüllt wird. Bürette wie Vor-

¹) Auf diese Weise vermeidet man, dass der Niederschlag von Baryumsulfat trübe durchs Filter geht. Selbstverständlich müssen Ammoniak und Salzsäure rein, d. h. frei von Schwefelsäure sein; auch darf die verwendete Schwefelsäure keine Sulfate enthalten.

²⁾ Dr. K. Müller-Hildesheim hat eine zweckmässige Bürette mit Selbsteinstellungs vorrichtung eingerichtet; dieselbe stellt sich, wenn über 0 eingefüllt ist, von selbst auf 0 ein.

ratsflasche sind mit Pfropfen verschlossen, durch welche ein kapillar ausgezogenes, mit Glaswolle angefülltes Glasröhrchen führt, welches Luft ein- und austreten lässt, aber eine Wasserverdunstung in hinreichender Weise verhütet. Der Pfropfen der Säureflasche ist. wenn sie nicht unten einen Tubus behufs Abfüllung hat, mit doppelt durchbohrtem Pfropfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung das Heberrohr, durch dessen zweite Öffnung das Kapillarröhrchen führt.

2. Normal-Alkali.

Als Alkalilaugen werden entweder Natronlauge oder Barytlauge angewendet.

a) Natronlauge. Für die Natronlauge ist von Belang, dass sie kohlensäurefrei ist. Man löst für den Zweck 850 g oder auch die doppelte Menge (1700) g Natriumhydroxyd, um einen grösseren Vorrat zu haben, in 10 l destilliertem Wasser und setzt so lange Kalkwasser zu, bis bei neuem Zusatz keine Fällung oder Trübung mehr eintritt.

Viel besser als die Behandlung mit Kalkwasser zur Darstellung einer kohlensäurefreien Natronlauge ist das von K. Müller-Hildesheim angewendete Verfahren, nämlich Zusatz von Barytwasser im Überschuss und nachher Zusatz von Natriumsulfat, um den Überschuss an Ätzbaryt wieder auszufällen. Die überstehende Lauge darf mit Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr geben. — Diese Lösung wird vor Kohlensäurzutritt geschützt aufbewahrt und hiervon aliquote Teile zur Darstellung von Normallauge verwendet.

Mit Hilfe eines Aräometers oder einer Normalsäure bereitet man sich aus dieser sehr konzentrierten, kohlensäurefreien Lauge eine etwas über normal starke Flüssigkeit, so dass dieselbe ca. 32-34 g Na₂O im Liter enthält, oder dass etwa 18-19.5 ccm derselben zur Sättigung von 20 ccm einer Normalsäure erfordern.

Angenommen man hat zu 20 ccm Normalsäure 18,6 ccm der einzustellenden Natronlauge verwendet, so müsseu auf je 18,4 ccm 20 — 18,4 = 1,6 ccm Wasser zugesetzt oder 1000 ccm der Lauge nach der Gleichung 18,4:20 = 1000:x, (= 1087) auf 1087 ccm verdünnt werden, um Normallauge zu erhalten.

Selbstverständlich muss das zum Verdünnen benutzte destillierte Wasser kohlensäurefrei sein. 1) Falls dasselbe mit Barytwasser eine Trübung giebt, wird es gekocht und in einer mit einem, Natronkalk oder Kalihydratstücke enthaltenden Rohre verschlossenen Flasche erkalten gelassen. Man verwendet für die N-Bestimmungen zweckmässig 1 /4 Normallauge.

Wenn die Lauge vorwiegend nur zu N-Bestimmungen dient, so ist es, wie gesagt, nicht notwendig, dass dieselbe genau normal, bezw. genau ¹/₄ normal ist. Es erspart Zeit, wenn man eine annähernd genaue ¹/₄ Normallauge bereitet, deren Titer man genau gegen die Säureflüssigkeit von bekanntem Gehalt feststellt und jedesmal den N-Faktor berechnet.

Zur direkten Titerstellung der Alkalilauge kann man sich nach A. Bornträger²) des reinen Kaliumbitartrats bedienen. Reines Kaliumbitartrat wird zur weiteren Reinigung mit 1 Teil Wasser und ¹/₁₀ Teil Salzsäure von 1,13 specifiischem Gewicht erhitzt, erkalten und krystallisieren gelassen, der Niederschlag ausgewaschen, noch aus Wasser umkrystallisiert und bei 100° getrocknet; 1,8819 g dieses Salzes entsprechen 10 ccm Normalalkali oder Normalsäure. Zur Titerstellung der Säure wird vorstehende Menge des Salzes oder die 2fache Menge vorsichtig verascht

¹) Man kann daher auch 700—800 g Natronhydrat gleich in 50 l Wasser (in einem Ballon) lösen, hierzu erst genügend Barythydrat und darauf Natriumsulfat setzen, absetzen lassen, die Flüssigkeit vor Kohlensäure-Zutritt schützen und diese direkt verwenden.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 1892, Bd. 31, S. 43.

(verkohlt), die Kohle mit Wasser ausgezogen und wie vorstehend S. 718 gegen die Säure eingestellt.

Das Einfüllen der Lauge in die unten mit einem Glasröhrchenansatz versehene Bürette geschieht zweckmässig wie bei der Säureflüssigkeit mittelst eines Heberrohres; indes wird hier die Bürette und Flasche behufs Luftein- und -austrittes mit einem mit Natronkalk beschickten Glasrohr verschlossen, um jegliche Kohlensäure der Luft fern zu halten.

b) Barytlauge. Wenn die Stickstoffbestimmungen nach der Natronkalkmethode — was indes wohl kaum mehr geschieht — ausgeführt werden, so empfiehlt sich unter allen Umständen die Anwendung von Barytlauge, weil das sich bildende Baryumsulfat wegen seiner weissen Farbe und weil es Farbstoffe mit niederreisst, den Farbenübergang bei den stark gefärbten Flüssigkeiten besser erkennen lässt. Aus demselben Grunde eignet sich die Barytlauge besser als Natronlauge zur Bestimmung der Säure im Rotwein oder in stark gefärbten Pflanzenauszügen, zumal wenn man diesen vorher, um die Menge des Baryumsulfates zu erhöhen, ein bestimmtes Volumen (10 ccm) titrierte Schwefelsäure zusetzt. 1)

Auch bei Bestimmung der flüchtigen Säuren in der Butter (S. 391) wird vielfach Barytlauge vorgezogen. Man bereitet eine annähernd gesättigte Lösung, indem man auf je 1 l Wasser 35 g Barythydrat, event. unter Zusatz von 5 g Chlorbaryum, also auf 10 l 350—400 g etc. abwägt, längere Zeit digeriert und unter thunlichster Abhaltung von Luft filtriert. Die stets schwach trübe Flüssigkeit bleibt stehen, bis sie klar geworden ist, d. h. bis sich alles kohlensaure Baryum zu Boden gesetzt hat. Die klare Lauge wird alsdann genau gegen die Säureflüssigkeit eingestellt und wie bei Natronlauge vollständig vor Kohlensäurezutritt geschützt. Der Titer muss indes von Zeit zu Zeit und öfter wie bei Natronlauge kontrolliert werden.

8. Lackmustinktur.

Zur Bereitung einer empfindlichen Lackmustinktur verfährt $\mathbf{Fr.}$ Mohr wie folgt:

Der Lackmus wird mit heissem destillierten Wasser erschöpft, die filtrierte Lösung verdampft, mit Essigsäure übersättigt (wobei sich Kohlensäure entwickelt), sodann weiter bis zur Konsistenz eines dicken Extraktes eingedampft. Man bringt die Masse in eine Flasche und übergiesst sie mit einer grösseren Menge 90% jeen Weingeistes. Der blaue Farbstoff wird gefällt, ein roter Farbstoff und essigsaures Kalium lösen sich. Man filtriert, wäscht mit Weingeist aus, löst den zurückbleibenden Farbstoff in warmem Wasser und filtriert. — Auch wird empfohlen, um die Lackmuslösung haltbarer zu machen, den Rückstand in wenig Glycerin zu lösen. Die Lackmuslösung muss in offenen, blos mit Baumwollepfropf bedeckten Gefässen aufbewahrt werden, da sie sich in verschlossenen Gläsern bald entfärbt.

Man prüft sie, indem man etwa 100 ccm Wasser damit deutlich blau färbt, die Lösung in zwei Teile teilt und zu dem einen Teil ein Minimum einer verdünnten Säure, zum anderen eine Spur Natronlauge setzt. Färbt sich jene Hälfte deutlich rot, diese deutlich blau, so ist die Lackmustinktur gut. Es darf also weder Säure noch Alkali vorwalten.

Man kann sich auch nach dem Vorschlage von Halenke und Möslinger der Azolitminsäure bedienen (vergl. S. 571).

¹) Selbstverständlich muss man dann die den 10 ccm Schwefelsäure entsprechenden ccm Barytlauge in Abzug bringen.

4. Cochenilletinktur und Kongorot.

a) Cochenilletinktur: Dieser von Luckow¹) empfohlene Indikator wird bereitet, indem man etwa 6 g gepulverte gute Cochenille mit ¹/₂ l eines Gemenges von 300 ccm destillierten Wassers und 200 ccm Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden unter häufigem Umschütteln digeriert und sodann durch schwedisches Filtrierpapier filtriert. Die Lösung hält sich in verschlossenen Flaschen sehr gut.

Mit Säuren giebt sie gelbrote, mit Alkalien violett-karminrote Färbung.

Anwesenheit von Kohlensäure in der zu titrierenden Flüssigkeit wirkt nicht so störend als bei Lackmus. Bei Anwesenheit von essigsauren Salzen, von Eisenund Thonerdesalzen ist dieselbe jedoch nicht zu verwenden.

b) Kongorot: Statt der Cochenille wird neuerdings vielfach auch Kongorot als Indikator für saure und alkalische Flüssigkeiten angewendet. Man löst für den Zweck 1,0 g Kongorot in 1 l $50^{\circ}/_{\circ}$ igen Alkohols.

Im freien Zustande ist der Farbstoff blau, seine Alkalisalze sind scharlachrot. Die rote Lösung des Indikators wird daher durch Säuren, selbst in geringer Menge, blau gefärbt, durch Zusatz von Alkali wieder in Rot umgewandelt. Freie Kohlensäure färbt die blaue Lösung blauviolett.

Da Alaun ohne Einfluss auf den Farbstoff ist, so kann die Lösung nach Herzfeld auch zur Prüfung des Papiers auf freie Säure verwendet werden.

5. Phenolphthalein.

Man löst 1 Teil Phenolphtalein in 30 Teilen Alkohol von ca. 90 Volumprozent und fügt auf etwa 100 ccm einer zu titrierenden Flüssigkeit 1—2 Tropfen dieses Indikators hinzu.

Durch Alkali erhält man eine rote Flüssigkeit, während durch Säuren Farblosigkeit eintritt. Phenophtalein-Lösung ist bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, also zur Titration bei den üblichen Stickstoffbestimmungen nicht geeignet.

6. Rosolsäure.

1 Teil reine Rosolsäure wird in 500 Teilen $80^{\,0}/_{\!0}$ igen Weingeistes gelöst und mit etwas Ätzbaryt bis zur beginnenden rötlichen Färbung versetzt.

Dieser Indikator wird durch Säuren blassgelb, durch Alkali schön rosenrot gefärbt. Bei Gegenwart von Ammoniak kann Rosolsäure als Indikator nicht verwendet werden.

Die Rosolsäure-Lösung dient besonders zur Prüfung auf freie Kohlensäure im Wasser. Bei Gegenwart von freier Kohlensäure erhält man eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit; ist letztere jedoch nicht, sondern sind nur doppeltkohlensaure Salze vorhanden, so wird die Flüssigkeit rot. Man wendet auf etwa 50 ccm Wasser $^{1}/_{2}$ ccm der Rosolsäure-Lösung an.

7. Uranlösung.

Zur Darstellung der Uranlösung kann Uranacetat und Urannitrat verwendet werden. Bei Anwendung von Uranacetat werden 33—34 g desselben für 1 l destillierten Wassers gelöst und einige Tage stehen gelassen, bis sich die gebildeten basischen Salze abgeschieden haben; alsdann setzt man auf 500 g Salz 50—100 g reine, besonders von brenzlichen Stoffen freie konzentrierte Essigsäure zu und filtriert.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie Bd. 84, S. 424. — Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 1, S. 386.

Bei Anwendung von Urannitrat löst man 35—36 g desselben für 1 l destillierten Wassers und setzt zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Menge freier Salpetersäure etwa $^{1}/_{10}$ der Salzmenge, also 3,5—4,5 g Ammoniumacetat zu. Bei starkem Verbrauch bereitet man sich durch Anwendung der 10—20 fachen Mengen Uransalze einen grösseren Vorrat dieser Lösungen.

Der Titer dieser Lösungen wird entweder mittelst einer eisen- und thonerdefreien Superphosphatlösung von bekanntem Gehalt, z. B. von $16^{\circ}/_{0}$ löslicher Phosphorsäure oder einer Lösung von Tricalciumphosphat (7,5 g) mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure festgestellt. Die Phosphorsäurelösung soll genau 0,1 g $P_{2}O_{5}$ in 50 ccm oder 2 g $P_{2}O_{5}$ für 1 l enthalten; hat ein eisen- und thonerdefreies Superphosphat genau $16^{\circ}/_{0}$ lösliche Phosphorsäure, so sind für 1 l nach der Gleichung x:2,0=100:16, x=12,5 g Superphosphat für 1 l abzuwägen. Stellt man das Superphosphat selbst aus Tricalciumphosphat her, so bestimmt man darin zuerst die Phosphorsäure und schliesst hiernach dasselbe mit Schwefelsäure von etwa 1,53 specifischem Gewicht auf, indem man auf 1 Teil $P_{2}O_{5}=1,127$ Teile SO_{3} , oder auf 1 Teil $Ca_{3}(PO_{4})_{2}=0,516$ g SO_{3} rechnet; enthält das Tricalciumphosphat vielleicht geringe Mengen kohlensaures Calcium, so setzt man auf 1 Teil desselben 0,8 Teile SO_{3} mehr zu. Da Schwefelsäure von 1,530 specifischem Gewicht $(=50^{\circ}$ Bé.) bei $15^{\circ}=51,1^{\circ}/_{0}$ SO_{3} enthält, so sind in 2 g derselben annähernd 1 g SO_{3} enthalten.

Die Phosphorsäurebestimmungen werden stets nach der Molybdänmethode (S. 143) ausgeführt.

Hat man auf solche Weise eine Superphosphatlösung von genau 0,1 g P_2O_5 für 50 ccm dargestellt, so würde man hierzu genau 20 ccm Uranlösung gebrauchen, welche für 1 ccm = 0,005 g P_2O_5 anzeigt.

Gebraucht man von der in obiger Weise dargestellten Uranlösung z. B. 18,2 ccm zu den 50 ccm Superphosphatlösung mit 0,1 g P_2O_5 , so ist die Lösung für 1 l nach der Gleichung:

x:1000 = 20,0:18,2,

x = 1099, zu verdünnen, d. h. 1 l der Uranlösung muss auf 1099 ccm verdünnt werden. Mit der so verdünnten Lösung macht man genau nach S. 142 einen weiteren Titrations-Versuch, indem man wie vorhin zu 50 ccm Phosphorsäurelösung 10 ccm Ammoniumacetatlösung setzt und erst 19.8 ccm Uranlösung in der Kälte zufliessen lässt, dann bis nahe zum Kochen erwärmt und falls mit Ferrocyankalium keine Reaktion eintritt, weitere 0,2 ccm Uranlösung zusetzt. Gebraucht man dann in einer zweiten, vorher erwärmten Probe genau 20 ccm Uranlösung zu 0,1 g P_2O_5 , so ist die Uranlösung richtig; tritt aber die Reaktion schon bei 19,8 ccm ein, so muss weiter nach der Gleichung:

x:1000 = 20.0:19.8

1 1 dieser Lösung auf 1010 ccm verdünnt und nochmals gegen die Phosphorsäurelösung geprüft werden.

Enthält letztere in 50 ccm nicht genau 0,1 g, sondern nur 0,0975 g P_2O_5 , so müsste man zu 50 ccm derselben nicht 20 ccm, sondern 19,5 ccm Uranlösung gebrauchen, damit letztere genau 0,005 g P_2O_5 anzeigt. Dementsprechend ist dann die Berechnung zur Verdünnung auszuführen; gebraucht man z. B. zu 50 ccm dieser Phosphorsäurelösung 18,4 ccm der ursprünglichen Uranlösung, so ist dieselbe nach der Gleichung x:1000 = 19,5:18,4 zu verdünnen etc.

Da sich Ammoniaksuperphosphate gegen die Uranlösung anders verhalten als reine Superphosphate, so empfiehlt es sich, die Uranlösung auch gegen Phosphorsäurelösungen mit etwa $5\,^0/_0$ Stickstoff in Form von Ammoniumsulfat zu prüfen und darnach den Titer für diese Art Superphosphate festzustellen.

46*

8. Lösung von essigsaurem Ammon oder essigsaurem Natrium.

100 g reines essigsaures Ammon und 100 ccm konzentrierte Essigsäure werden mit Wasser auf 1 l gebracht; statt essigsauren Ammons kann auch essigsaures Natrium in derselben Menge angewendet werden. Für andere Zwecke löst man 1 Teil der Salze in 10 Teilen Wasser ohne Zusatz von Essigsäure.

9. Molybdänlösung.

150 g molybdänsaures Ammon werden mit Wasser zu 1 l Flüssigkeit gelöst und in 1 l Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht gegossen, oder es werden nach Wagner-Stutzer 150 g molybdänsaures Ammon in möglichst wenig Wasser gelöst, 400 g Ammonnitrat zugefügt, die Flüssigkeit mit Wasser zu 1 l verdünnt und diese Lösung in 1 l Salpetersäure von 1,19 specifischem Gewicht eingegossen.

Statt des molybdänsauren Ammons können auch 125 g Molybdänsäure in verdünntem $(2^1/2^0/0)$ igem) Ammoniak unter Vermeidung eines grösseren Überschusses dieses Lösungsmittels gelöst werden. Sodann werden 400 g Ammonnitrat hinzugefügt, mit Wasser zu 2 l verdünnt und diese Flüssigkeit in 1 l Salpetersäure von 1,19 specifischem Gewicht eingegossen. Auch hiervon bereitet man zweckmässig gleich die 5—10 fache Menge (vergl. S. 162).

Die so bereitete Molybdänlösung wird 24 Stunden bei ca. 35° an einem warmen Ort stehen gelassen, und falls, wie häufig, ein gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon entsteht, filtriert.

Der bei wochenlangem Aufbewahren der Molybdänlösung entstehende gelbe Bodensatz besteht aus einer gelben Modifikation der Molybdänsäure.

10. Verdünnte Molybdänlösung (zum Auswaschen).

Falls solche zum Auswaschen statt der Ammoniumnitratlösung verwendet wird, verdünnt man die vorstehende Molybdänlösung im Verhältnis von 1:3 mit Wasser.

11. Ammonnitratiosung (zum Auswaschen).

 $150~{\rm g}$ Ammonnitrat werden mit $10~{\rm ccm}$ Salpetersäure und Wasser zu $1~{\rm l}$ Flüssigkeit gelöst.

12. Citronensäure- und Ammoniumcitratlösung (zum Fällen der Phosphorsäure).

- a) Citronensäurelösung. 500 g Citronensäure werden in 1 l Wasser gelöst und hiervon 20 ccm = 10 g verwendet, indem letztere vor dem Zusatz von Magnesiamixtur mit Ammoniak neutralisiert werden.
 - b) Ammonium citratlösung.

Zum Fällen der Phosphorsäure nach der Citratmethode (vergl. S. 145) werden 1100 g reine Citronensäure in 4000 g $24\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$ igen Ammoniaks gelöst, mit Wasser auf 10 l verdünnt und von dieser Lösung zu jeder Bestimmung 100 ccm verwendet.

P. Wagner stellt zum Fällen der citratlöslichen Phosphorsäure in den Thomasmehlen nach seiner Methode (S. 162), wie er nachträglich angiebt, 1) eine Mischung von Ammoniumcitratlösung und Magnesiamixtur her, welche direkt zum Fällen citratlöslicher Phosphorsäure — ohne Anwendung der Molybdänmethode — benutzt wird, nämlich:

¹⁾ Chem. Zeitung 1897, S. 905.

200 g Citronensäure werden in 20 $^{0}/_{0}$ igem Ammoniak gelöst und mit 20 $^{0}/_{0}$ igem Ammoniak auf 1 l aufgefüllt.

Diese Lösung wird mit 1 l folgender Magnesiamixtur vermischt:

55 g reinstes Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium werden in 350 ccm $8^{\circ}/_{\circ}$ igem Ammoniak und 650 ccm Wasser gelöst und nach mehrtägigem Stehen filtriet.

Von dem Gemisch der Ammoniumcitratlösung und Magnesiamixtur setzt man 50 ccm zu 50 ccm der nach S. 162 erhaltenen Lösung von Phosphorsäure — und zwar spätestens 1 Stunde nach Herstellung der letzteren Lösung — rührt sofort 30 Minuten aus und filtriert spätestens nach einer Stunde (vergl. auch S. 163).

18. Ammoncitratlösung (zum Lösen der Phosphorsäure).

Zum Lösen von Phosphorsäure. Die Bereitung der Ammoniumcitratlösungen zur Bestimmung der eitratlöslichen Phosphorsäure sind schon für Superphosphate nach Petermann (S. 146), für Thomasmehl nach P. Wagner (S. 161) angegeben.

G. Loges 1) giebt für die Petermann'sche Citratlösung (S. 146) noch folgende, etwas genauere Vorschrift:

500 g reine Citronensäure werden in Ammoniak von 0,92 specifischem Gewicht gelöst bis zur neutralen Reaktion (man braucht etwa 700 ccm). Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser bis zum specifischen Gewicht von 1,09 bei 15° verdünnt. Dann werden zu 1 l 50 ccm Ammoniak von 0,92 specifischem Gewicht hinzugefügt; nach 48 stündigem Stehen wird filtriert. Das specifische Gewicht der fertigen Lösung ist 1,082—1,083.

Zur Ausführung der Bestimmung wird 1 g Präcipitat bezw. bei Superphosphaten 1—4 g nach Auslaugen mit Wasser (nach S. 146) mit 100 ccm obiger Lösung in einer Reibschale zerrieben, in einen ½ l-Kolben gespült, 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln stehen gelassen, dann bei 40° eine Stunde im Wasserbad digeriert, nach dem Erkalten aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrat werden 50 ccm mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure 10 Minuten gekocht und die Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode (S. 143 bezw. S. 145) gefällt.

Im Falle der Anwendung der Citratmethode wird annähernd mit Ammoniak neutralisiert, 15 ccm Petermann'scher Citratlösung und 10 ccm Ammoniak von 0,91 specifischem Gewicht hinzugefügt, tropfenweise mit 25 ccm Magnesiamixtur versetzt und ½ Stunde ausgerührt.

14. Magnesiamixtur.

550 g krystallisiertes Chlormagnesium und 700 g Chlorammonium werden in $3^1/_2$ l $8^0/_0$ iger Ammoniakflüssigkeit gelöst und mit Wasser auf 10 l verdünnt (oder 550 g Chlormagnesium, 700 g Chlorammonium + 280 g Ammoniak (N H₈) auf 10 l).

M. Märcker bereitet (vergl. S. 144 und 163) diese Lösung wie folgt:

55 g Chlormagnesium und 105 g Chlorammonium werden in 350 ccm $24^{\circ}/_{0}$ igem Ammoniak gelöst und mit Wasser auf 1 l verdünnt.

Über die Lösung von P. Wagner vergl. vorstehend unter 12 b.

15. Ammoniakfitissigkeit (zum Auswaschen).

 $2^{1}/_{2}^{0}/_{0}$ ige Ammoniakflüssigkeit (oder 1 Teil käufliches $10^{0}/_{0}$ iges Ammoniak + 3 Teile Wasser).

¹⁾ Privat-Mitteiluug.

16. Bereitung von haltbarem Kupferoxydhydrat nach Stutzer.

100 g Kupfersulfat werden in 5 l Wasser gelöst und mit 2,5 g Glycerin versetzt. Aus dieser Lösung wird durch Zusatz von verdünnter Natronlauge, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert, das Kupfer als Oxydhydrat ausgefällt. Letzteres wird abfiltriert, alsdann durch Anreiben mit Wasser, welches im Liter 5 g Glycerin enthält, aufgeschlämmt. Durch wiederholtes Dekantieren und Filtrieren entfernt man die letzten Spuren von Alkali. Der Filterrückstand wird mit Wasser, dem man $10\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$ Glycerin zugesetzt hat, verrieben und bis zu einer Verdünnung gebracht, dass derselbe eine gleichmässige, mit einer Pipette aufsaugbare Masse bildet. Dieselbe wird in gut verschlossenen Flaschen und im Dunkeln aufbewahrt. Den Gehalt der breiigen Masse an Kupferoxydhydrat bestimmt man durch Eindunsten eines abgemessenen Volumens und Glühen des Rückstandes.

17. Bereitung der Verdauungsflüssigkeit nach Stutzer.

- a) Herstellung des Magensaftes. Die innere abgelöste Schleimhaut frischer, mit kaltem Wasser abgewaschener Schweinemägen wird mit einer Schere in kleine Stücke zerschnitten und für jeden Schweinemagen mit 5 l Wasser und 100 ccm einer Salzsäure übergossen, welche in 100 ccm 10 g HCl enthält. Zur Konservierung setzt man 2—3 g Salicylsäure hinzu, lässt unter bisweiligem Umschütteln 1—2 Tage lang stehen und filtriert alsdann die Flüssigkeit zuerst durch ein Flanellsäckchen, alsdann durch Filtrierpapier. In gut verschlossenen Flaschen hält sich die Flüssigkeit monatelang wirksam. Es empfiehlt sich, die Schleimhaut mehrerer Mägen (etwa von 6) gleichzeitig auszuziehen, da es vorkommen kann, dass bei der Verarbeitung eines einzelnen Magens mit zufällig wenig Pepsin eine mangelhaft wirkende Verdauungsflüssigkeit erhalten wird.
- b) Herstellung der Pankreaslösung. Vom Fett möglichst befreites Rindspankreas wird in einer Fleischhackmaschine zerkleinert, mit Sand verrieben und 24 bis 36 Stunden an der Luft liegen gelassen. Sodann vermischt man in einer Reibschale je 1000 g zerriebene Masse mit 3 l Kalkwasser und 1 l Glycerin von 1,23 specifischem Gewicht, lässt die Mischung unter bisweiligem Umrühren 4 bis 6 Tage stehen, presst das Unlösliche ab, filtriert die Flüssigkeit zunächst durch ein lockeres Filter, erwärmt dieselbe 2 Stunden lang 37 bis 40 und filtriert darauf in gut verschliessbare Flaschen.

Um die Haltbarkeit zu erhöhen, versetzt man nach dem Filtrieren mit so viel Chloroform, dass in der umgeschüttelten Flüssigkeit einige Tropfen des Chloroforms ungelöst am Boden des Gefässes liegen bleiben.

Zur Herstellung eines alkalischen Pankreasauszuges für den eigentlichen Verdauungsversuch werden 250 ccm desselben mit 750 ccm einer Sodalösung zusammengemischt, welche in den 750 ccm 5,0 g wasserfreies Na₂CO₃ gelöst enthält. Man lässt diese Mischung im Wasserbade bei 37 bis 40° 1 bis 2 Stunden stehen, entfernt die bisweilen auftretende flockige Abscheidung durch Filtration und verwendet von der nunmehr brauchbaren, völlig klaren Flüssigkeit zu dem Verdauungsversuch 100 ccm.

Da diese Flüssigkeit leicht zur Zersetzung neigt, muss dieselbe für jeden Verdauungsversuch stets frisch dargestellt werden. Will man dieselbe länger als 24 Stunden aufbewahren, so empfiehlt sich, nochmals einige Tropfen Chloroform zuzusetzen.

18. Darstellung der Fehling'schen Lösung nach Soxhlet.

('hemisch reiner Kupfervitriol des Handels wird einmal aus verdünnter Salpetersäure, 3mal aus Wasser umkrystallisiert und zwischen Fliesspapier trocken

gepresst, dann 12 Stunden an der Luft liegen gelassen und hiervon 34,630 g zu 500 ccm gelöst.

Die Seignettesalzlösung bereitet man — thunlichst häufig frisch — in der Weise, dass man 173 g weinsaures Natriumkalium in 400 ccm Wasser löst und dazu 100 ccm Natronlauge hinzufügt, welche 516 g Natriumhydroxyd für 1 l enthält.

Durch Vermischen gleicher Volumen Kupfer- und Seignettesalzlösung, welche getrennt aufbewahrt und erst beim Gebrauch gemischt werden, erhält man die Fehling'sche Lösung.

19. Sachsse'sche Quecksilberlösung zur Bestimmung der Zuckerarten.

18 g reines und trocknes Jodquecksilber — erhalten durch Fällung von Sublimatlösung mit Jodkalium, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages bei 100° — werden, mit Hilfe von 25 g Jodkalium in Wasser gelöst. dazu 80 g in Wasser gelöstes Ätzkali hinzugefügt und auf 1000 cem gebracht. Die Lösung enthält 7,9295 g Quecksilber im Liter.

Zur Erkennung der Endreaktion (nach der Titriermethode) dient am besten eine alkalische Zinnoxydullösung, welche durch Übersättigen einer Lösung von käuflichem Zinnchlorür mit Ätzkali bereitet wird. Man verfolgt das Fortschreiten der Reduktion an einigen Tropfen, welche man aus der Flüssigkeit hebt und mit der Zinnlösung versetzt. Anfangs entsteht eine schwarze Fällung, schliesslich eine braune Flüssigkeit, und wenn alles Quecksilber ausgefällt ist, bleibt die Farbe unverändert.

20. Knap'sche Quecksilberlösung zur Bestimmung der Zuckerarten.

10 g reines trocknes Cyanquecksilber werden in Wasser gelöst, 100 ccm Natronlauge von 1,145 specifischem Gewicht hinzugefügt und auf 1000 ccm aufgefüllt. Die Lösung enthält 7,9365 g Quecksilber im Liter.

Zur Erkennung der Endreaktion benutzt man hier am besten mit Essigsäure angesäuertes Schwefelwasserstoffwasser, in welches man einige Tropfen der Titrierflüssigkeit hineingiebt. Die Tüpfelmethode, nach welcher man einen Tropfen der Flüssigkeit auf schwedisches Filtrierpapier giebt, und dazu einen Tropfen Schwefelammon, ist nach Soxhlet nicht so empfindlich. Wenn die Flüssigkeit mit Schwefelwassserstoff in essigsaurer Lösung keine Bräunung mehr giebt, ist die Reaktion beendet.

21. Darstellung der Diastase und des Invertins.

a) Darstellung der Diastase nach J. C. Lintner¹). 1 Teil Gerstengrünmalz wird mit 2 bis 4 Teilen 20°/0 igem Alkohol 24 Stunden digeriert.²) Der abgesaugte Auszug wird mit dem doppelten, höchstens 2¹/2 fachem Volumen absoluten Alkohols gefällt. (Mehr Alkohol zu verwenden, ist nicht ratsam, da sonst nur noch schleimige Stoffe mit wenig Diastase gefällt werden.) Der Niederschlag scheidet sich beim Umrühren in gelblich-weissen Flocken ab, die sich rasch zu Boden setzen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird abgegossen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 1886, Bd. 34, S. 386.

²) Nach einer anderen Vorschrift werden 2 kg frisches Grünmalz in einem Mörser mit einer Mischung von 1 l Wasser und 2 l Glycerin übergossen und durchgemischt, dann 8 Tage stehen gelassen. Darauf wird die Flüssigkeit möglichst gut ausgepresst und filtriert, das Filtrat mit dem 2 bis 2,5 fachen Volumen Alkohol gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol und Äther ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und für den Gebrauch in glycerinhaltigem Wasser gelöst.

Den ersteren bringt man auf ein Filter, saugt den Alkohol möglichst rasch ab, bringt den Filterrückstand dann in eine Reibschale, um ihn mit absolutem Alkohol einzuschlämmen, filtriert wieder unter Auswaschen mit absolutem Alkohol, zerreibt den Niederschlag mit Äther und bringt denselben nach dem Absaugen zum Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure. Die gründliche Entwässerung mit Alkohol und Äther ist notwendig, um die Diastase als lockeres, gelblich-weisses Pulver von kräftiger Wirksamkeit zu erhalten.

Die Rohdiastase kann durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt werden. Sie benetzt sich nur schwer mit Wasser, muss daher vor der Verwendung in einem Reibschälchen mit Wasser angerieben werden. Durch Auflösen in Glycerin erhält man eine haltbare Lösung.

Zur Darstellung der Diastase aus Weizenmalz giebt P. C. Lintner folgendes Verfahren an:

1 kg feines Weizenmalzschrot wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und nach 6—12 stündiger Digestion durch Papier filtriert, wobei schliesslich mit so viel Wasser nachgewaschen wird, dass das Volumen des Filtrates gleich ist dem zum Ausziehen angewendeten Wasser-Volumen.

Das Filtrat wird allmählich unter Umrühren mit absolutem Alkohol versetzt, bis eben ein flockiger Niederschlag sich scharf abzuscheiden beginnt. Dann wird filtriert und das Filtrat mit dem 1½ fachen bis doppelten Volumen Alkohol versetzt. Der sich hierbei ausscheidende Niederschlag wird gesammelt und wie vorhin behandelt. — Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol kann der Niederschlag (Diastase) noch weiter gereinigt werden. Der bei der ersten Zugabe von Alkohol entstehende Niederschlag enthält nur sehr wenig Diastase; ebenso der Niederschlag, der entsteht, wenn mehr Alkohol zugegeben wird.

A. Schulte im Hofe stellt die Diastase nach dem letzten Verfahren dar, jedoch mit der Abweichung, dass er die erste Filtration durch einfaches Abpressen umgeht, und gleich Alkohol zufügt.

Die Darstellung von Grünmalz geschieht, wenn dasselbe nicht anders zu haben ist, am besten in folgender Weise: Man lässt Gerste oder Weizen circa 24 Stunden einweichen, giebt die eingeweichte Frucht in eine geräumige Schale und wendet, besonders nach dem zweiten oder dritten Tage, einige Mal im Tage um unter Besprengung mit so viel Wasser, dass die Körner feucht bleiben. Sind die Wurzeln ungefähr so lang oder 1½ mal so lang wie die Körner, so ist das Grünmalz fertig, was etwa am 6. oder 8. Tage eintreffen wird. Die Keim-Temperatur ist am besten ca. 15%.

b) Darstellung von Invertin. Das Invertin stellt man nach F. W. Thompsen dadurch her, dass man Hefe mit Sand verreibt, die zerriebenen Hefezellen mit Wasser auszieht, und die filtrierten Auszüge mit Alkohol fällt. Hierdurch wird das Invertin als syrupartiger Niederschlag erhalten, der getrocknet und gepulvert werden kann.

Man kann nach Thompsen die Hefe aber auch direkt verwenden. Man trägt von derselben $^{1}/_{10}$ der zu invertierenden Zuckermenge in die auf $55^{\,0}$ erwärmte Zuckerlösung ein und erhält bei dieser Temperatur. Hierbei tritt nur eine Inversion, keine Vergärung ein. Nach Kjeldahl²) wird die Gärkraft der Hefe auch durch Zusatz einer geringen Menge einer alkoholischen Thymollösung aufgehoben.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 1894, Bd. 33, S. 243 und 246.

²) Ebendort 1883, Bd. 22, S. 588.

O. Kellner, Mori und Nagarka¹) zerreiben zur Darstellung von Invertin 300 g frische, sehr reine Unterhefe mit Glasstückchen, ziehen mit Wasser aus und filtrieren durch Asbest. Von der so erhaltenen Lösung wird 1 Volum mit 2 Volumen Kohlenhydratlösung vermischt und bei 55° invertiert. Zusatz von alkoholischer Thymollösung macht die Invertinlösung nicht nur haltbar, sondern hebt auch die gärende Wirkung derselben, wie schon gesagt, auf.

22. ¹/₁₀₀ Normalchamäleon- und ¹/₁₀₀ Normaloxalsäurelösung für die Bestimmung der organischen Substanz in Wasser.

Man löst 0,3165 g (0,32.—0,34) g krystallisiertes Kaliumpermanganat in 1 l destillierten Wassers, ebenso 0,63 g reine krystallisierte Oxalsäure in 1 l destillierten Wassers und stellt das Verhältnis dieser Lösung zu einander fest. Man lässt aus der Bürette 10 ccm Oxalsäurelösung in ein Becherglas fliessen, verdünnt mit etwa 50 ccm reinstem Wasser, setzt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Volum konzentrierte Schwefelsäure und 3 Volumen Wasser) zu, erwärmt auf ca. 60° und titriert mit der Chamäleonlösung, bis eine schwach rosarote Färbung entsteht und sich einige Minuten erhält. Bei richtiger Konzentration der Chamäleonlösung entsprechen 10 ccm Chamäleon genau 10 ccm Oxalsäurelösung, d. h. 10 ccm der letzteren mit 6,3 mg Oxalsäure sind gleich 3,16 mg Kaliumpermanganat — 0,8 mg disponiblem Sauerstoff, welche zur Umwandlung der 6,3 mg Oxalsäure in Kohlensäure erforderlich sind.

Zur Titerstellung verfährt man indess am zweckmässigsten in der Weise, dass man 100 ccm eines Wassers (destilliertes oder auch Trinkwasser) mit 10 ccm der Chamäleonlösung genau nach S. 607 in saurer und alkalischer Lösung kocht, 10 ccm Oxalsäurelösung zusetzt und wenn sich alles Manganoxyduloxyd gelöst hat, mit Chamäleonlösung bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung zurücktitriert.

Zu diesem von organischen Stoffen freicm Wasser setzt man (event. unter Wiederanwärmen auf $50-60^\circ$) 10 ccm der Oxalsäurelösung zu und titriert mit Chamäleon bis zur bleibenden Rosafärbung. Ist letztere Lösung genau $^1/_{100}$ normal, so gebraucht man jetzt 10 ccm derselben. Werden zu 10 ccm $^1/_{100}$ Normaloxalsäure statt 10 ccm verbraucht 9,6 ccm oder 10,6 ccm Chamäleonlösung, so muss man von der gesamten Anzahl ccm der bei einem Wasser verbrauchten Chamäleonlösung z. B. 10+4.7=14.7 ccm statt 10 abziehen 9,6 bezw. 10,6, also 14.7-9.6=5.1 oder im letzteren Falle 14.7-10.6=4.1 ccm welche nach den Gleichungen:

9,6:10 = 5,1:x (= 5,3)10,6:10 = 4,1:x (= 3,9)

oder umzurechnen sind.

Letztere Zahlen werden dann mit den Werten von entweder: Kaliumpermanganat, oder Sauerstoff oder organischen Stoffen (vergl. S. 607) multipliziert.

Differenzen von 0,1-0,2 ccm zwischen den beiden Titerflüssigkeiten können unberücksichtigt bleiben.

Man geht also von der Oxalsäure als Normallösung aus, weil sie am zuverlässigsten ist. Die ½,000 Oxalsäurelösung zersetzt sich aber besonders am Licht sehr rasch. Man bewahrt sie daher am zweckmässigsten im Dunkeln auf und muss sie thunlichst oft erneuern, oder man kann derselben zur besseren Haltbarkeit nach E. Fricke 1 g Borsäure für 1 l zusetzen.

28. Phosphorwolframsaure Natriumlösung.

Es werden 120 g phosphorsaures Natrium und 200 g wolframsaures Natrium in 1 l destillierten Wassers gelöst und zu dieser Lösung 100 ccm verdünnter (1:3) Schwefelsäure hinzugefügt.

¹) Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 14, S. 297.

24. Zinkjodidstärkelösung und einfache Stärkelösung.

- a) Zinkjodidstärkelösung. Man zerreibt 4 g Stärkemehl in einem Porzellanmörser mit wenig Wasser und fügt die dadurch entstandene milchige Flüssigkeit unter Umrühren nach und nach zu einer im Sieden befindlichen Lösung von 20 g käuflichem, reinem Zinkchlorid in 100 ccm destillierten Wassers. Man setzt das Erhitzen unter Ergänzung des verdampfenden Wassers fort, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist. Alsdann verdünnt man mit destilliertem Wasser, setzt 2 g käufliches, reines und trocknes Zinkjodid hinzu, füllt zum Liter auf und filtriert. Die klare Flüssigkeit wird in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt; sie darf sich, mit dem 50 fachen Volum destillierten Wassers verdünnt, beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht blau färben.
- b) Einfache Stärkelösung. Man verteilt die Stärke mit etwas kaltem Wasser und übergiesst sie dann unter Umrühren mit dem 100 fachen Gewicht kochenden Wassers. Den dünnen Kleister giebt man in hohe Cylinder, lässt absitzen und benutzt das Abgegossene, wenn es einigermassen klar ist, entweder direkt oder filtriert vorher.

Die Lösung entmischt und zersetzt sich leicht; man muss daher vor dem Gebrauch stets umschütteln und die Darstellung thunlichst oft erneuern.

Wie Chlorzink, so macht auch Kochsalz die Stärkelösung sehr haltbar und hat Kochsalz den Vorzug, dass es unbedenklich in allen Fällen, wo Stärkelösung erforderlich ist, angewendet werden kann. Man löst für den Zweck in der frisch gekochten Stärkelösung Kochsalz bis zur Sättigung, füllt erstere in kleinere Flaschen von 100—150 ccm Inhalt und bewahrt dieselben im Keller auf.

Über die Darstellung flüssiger Stärke durch Glycerin vergl. S. 395, Anm.

25. Nesslers Reagens.

50 g Kaliumjodid werden in etwa 50 ccm heissen, destillierten Wassers gelöst und mit einer konzentrierten Quecksilberchloridlösung versetzt, bis der dadurch gebildete rote Niederschlag sich nicht mehr löst; hierzu sind 20—25 g Quecksilberchlorid erforderlich. Man filtriert, vermischt mit der Auflösung von 150 g Kalihydrat in 300 ccm Wasser, verdünnt auf 1 l, fügt noch eine kleine Menge (etwa 5 ccm) der Quecksilberchloridlösung hinzu, lässt den Niederschlag sich absetzen und dekantiert. Die Lösung muss in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Wenn sich nach längerem Stehen noch ein Bodensatz bildet, so nimmt man die zum Versuche nötige Menge der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit mit einer Pipette heraus.

26. Seifenlösung zur Bestimmung der Härte des Wassers.

a) Nach Clark. 150 g Bleipflaster werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 g Kaliumkarbonat verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht letztere mit starkem Alkohol aus, lässt absetzen, filtriert, destilliert aus dem Filtrat den Alkohol ab und trocknet die zurückbleibende Seife im Wasserbade.

Für die Titerstellung werden 20 g derselben in 1000 Teilen verdünnten Alkohols von 56 Volumprozent gelöst und entweder gegen Chlorbaryum (nach Clark) oder gegen Gipslösung (nach von Kochenhausen) eingestellt.

Man löst 0.559 g bei 100° getrocknetes reines Baryumnitrat (Ba[NO₃]₂) oder 0.523 g reines trocknes Chlorbaryum (Ba Cl₂ + 2H₂O) in destilliertem Wasser, füllt bis zum Liter auf, bringt 100 ccm dieser Lösung (entsprechend 12 mg Kalk oder

12 deutschen Härtegraden) in ein Stöpselglas und lässt aus einer Bürette so lange von der Seifenlösung zusliessen, bis der charakteristische Schaum entsteht. Bei richtiger Konzentration soll man 45 ccm der Seifenlösung gebrauchen. Gebraucht man weniger, so muss man entsprechend verdünnen; angenommen, man habe nur 20 ccm verbraucht, so muss man je 20 Raumteile der Seifenlösung mit 25 Raumteilen Alkohol von 56 Volumenprozent verdünnen. Die verdünnte Lösung wird nochmals geprüft, bis man die richtige Konzentration erreicht hat.

Um mit Gipslösung den Titer einzustellen, macht man sich entweder genau bei 14° oder genau bei 20° eine gesättigte Gipslösung; von der ersteren nimmt man 145 ccm oder von der letzteren, d. h. der bei 20° gesättigten Lösung, 142 ccm, und füllt diese mit destilliertem Wasser auf 1 l; 100 ccm dieser Lösungen enthalten genau so viel Gips, als 0,012 g CaO = 12 Härtegraden entsprechen. Die Einstellung der Seifenlösung erfolgt dann wie vorhin.

b) Nach Boutron und Bondet. Man löst 10 Teile der obigen Kaliseife in 260 Teilen Alkohol von 56 Volumprozenten, filtriert die Lösung, wenn nötig, noch heiss, lässt erkalten und füllt damit das Hydrotimeter bis zum Teilstrich über 0 an. Darauf bringt man 40 ccm der hierunter beschriebenen Baryumnitratlösung in das bei der Methode von Boutron und Bondet beschriebene Stöpselglas und setzt von der Seifenlösung bis zur Schaumbildung hinzu. Werden hierzu weniger als 22 auf dem Hydrotimeter verzeichnete Grade gebraucht, so ist die zu konzentrierte Seifenlösung mit Alkohol von 56 Volumprozenten zu verdünnen, bis genau 22° der Seifenlösung 40 ccm der obigen Baryumnitratlösung entsprechen.

Eine so hergestelltete Seifenlösung setzt im Winter zuweilen Flocken ab. Dieselben lösen sich leicht, wenn man die zugestöpselte Flasche in warmes Wasser stellt; der Titer der Lösung wird dadurch nicht verändert.

Zum Einstellen löst man 0,574 g bei 100° getrocknetes Baryumnitrat (wie oben unter a) in destilliertem Wasser und füllt bis zum Liter auf. 100 ccm dieser Lösung enthalten so viel Baryum, als 22 mg Calciumkarbonat (oder 12,3 mg Kalk) entspricht; 40 ccm derselben entsprechen 8,8 mg Calciumkarbonat. Die Lösung zeigt daher eine Härte von 22 französischen = 12,3 deutschen Graden.

27. Verdünnte Schwefelsäure.

1 Volumteil konzentrierter reiner Schwefelsäure wird vorsichtig mit 3 Volumteilen Wasser in der Weise gemischt, dass man erstere in einem sehr dünnen Strahle unter Umrühren in letzteres eingiesst.

28. Kalilauge und Natronlauge.

10 Teile Ätzkali bezw. Ätznatron werden in 100 Teilen Wasser gelöst.

29. Kalkmilch und Kalkwasser.

100 g Ätzkalk werden gelöscht und hiervon durch Zusatz von Wasser bis zu 1000 ein dünnflüssiger Brei hergestellt; dieser heisst Kalkmilch, während die klare überstehende Flüssigkeit das Kalkwasser bildet.

80. Königswasser.

1 Teil reine Salpetersäure wird mit 3-4 Teilen reiner Salzsäure gemischt.

81. Natriumkarbonatlösung.

5 Teile reine krystallisierte Soda werden in 100 Teilen Wasser gelöst.

82. Natriumphosphatlösung.

- 1 Teil reines käufliches Natriumphosphat.
- 10 Teile Wasser.

88. Ammoniumkarbonatlösung.

1 Teil käufliches reines Ammoniumkarbonat wird in 4 Teilen Wasser unter Zusatz von 1 Teil Ammoniakflüssigkeit (0,96 specifisches Gewicht) gelöst.

84. Chlorammoniumlösung.

- 1 Teil reines Chlorammonium.
- 8 Teile Wasser.

85. Ammoniumoxalatlösung.

- 1 Teil reines krystallisiertes Ammoniumoxalat.
- 25 Teile Wasser.

86. Chlorbaryumlösung.

- 1 Teil käufliches reinstes Chlorbaryum.
- 10 Teile Wasser.

87. Bleiessig.

600 g Bleizucker werden mit 200 g Bleiglätte gemischt, auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen erhitzt und mit 2 l Wasser übergossen. Nach 12 stündigem Stehen an einem warmen Orte unter bisweiligem Umschütteln filtriert man und bewahrt das Filtrat in gut verschlossenen Flaschen auf.

88. Silbernitratlösung.

1 Teil reines, geschmolzenes salpetersaures Silber wird in 20 Teilen Wasser gelöst. Zur Darstellung von $^1/_{10}$ Normalsilberlösung werden 16,998 g (rund 17 g) reinstes, salpetersaures Silber mit destilliertem Wasser bis zu 1 l aufgelöst oder man löst 10,794 g reines metallisches Silber in Salpetersäure, verdampft zur Trockne und löst den Rückstand in 1 l Wasser. Die Silberlösungen müssen vor Licht geschützt in braunen Flaschen aufbewahrt werden. (Über die Darstellung des salpetersauren Silbers vergl. weiter unten unter Aufbereitung der Silberrückstände S. 738.)

89. Platinchloridlösung.

1 Teil trocknes Platinchlorid wird in 10 Teilen Wasser gelöst.

(Über die Darstellung des Platinchlorids vergl. unter "Aufbereitung der Platinrückstände" S. 739).

40. Ferricyankaliumlösung.

- 1 Teil Ferricvankalium.
- 12 Teile Wasser.

41. Ferrocyankaliumlösung.

- 1 Teil Ferrocyankalium.
- 12 Teile Wasser.

42. Chlorcalciumlösung.

- 1 Teil Chlorcalcium.
- 5 Teile Wasser.

48. Rhodankaliumlösung.

- 1 Teil Rhodankalium.
- 10 Teile Wasser.

44. Eisenchloridiösung.

- 1 Teil Eisenchlorid. 10 Teile Wasser.
- 45. Bleiacetatlösung.
- Teil Bleiacetat.
 Teile Wasser.
- 46. Natriumacetatlösung.
- 1 Teil Natriumacetat. 10 Teile Wasser.
 - 47. Neutrales citronensaures Ammoniak.

250 g citronensaures Ammoniak werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak genau neutralisiert und auf 1 l aufgefüllt.

48. Lösung von Diphenylamin zur Prüfung auf Salpetersäure.

 $2\,$ g reinstes, bei $54^{\,0}$ schmelzendes Diphenylamin werden in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen konzentrierte Schwefelsäure und 3 Volumen Wasser) gelöst und diese Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100 ccm aufgefüllt.

Zur Prüfung der Milch auf Salpetersäure (S. 361) nimmt man nach Möslinger zweckmässiger eine viel geringere Konzentration, nämlich nur 20 mg Diphenylamin auf 100 ccm verdünnter Schwefelsäure.

Die Lösung giebt bei Anwesenheit von Salpetersäure eine Blaufärbung (vergl. S. 613).

49. Lösung von Metaphenylendiamin zur Prüfung auf salpetrige Säure.

5 g reinstes, bei 63° schmelzendes Metaphenylendiamin werden unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion in destilliertem Wasser gelöst und mit letzterem zu 1 l aufgefüllt. Falls die Lösung gefärbt ist, wird sie vor dem Gebrauch (Prüfung auf salpetrige Säure) mit ausgeglühter Tierkohle entfärbt.

Die Lösung giebt bei Anwesenheit von salpetriger Säure eine gelbe bis gelbrötliche Färbung.

50. Darstellung des Naphtolreagenses zur Prüfung auf salpetriger Säure.

2 g reines Natriumnaphtionat und 1 g β -Naphtol puriss, werden in 200 ccm Wasser gebracht, kräftig mit demselben durchgeschüttelt und die Lösung filtriert. Dieselbe lässt sich im Dunkeln ohne Veränderung aufbewahren.

Schüttelt man eine salpetrige Säure enthaltende Flüssigkeit nach Zusatz von 2 Tropfen konzentrierter Salzsäure mit 10 Tropfen von diesem Naphtolreagens und lässt man alsdann in das schief gehaltene Probierröhrchen etwa 20 Tropfen Ammoniak einfliessen, so entsteht an der Berührungsgrenze ein mehr oder weniger rot gefärbter Ring (vergl. S. 611).

51. Indigolösung zur Prüfung auf Salpetersäure.

1 Teil reines, fein zerriebenes käufliches Indigotin (Indigoblau) wird unter stetem Umrühren und Vermeiden einer Erwärmung langsam und in kleinen Portionen in 6 Teile rauchende Schwefelsäure eingetragen; falls die Reaktion zu heftig wird, fügt man etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu und kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Wenn alles Indigotin eingetragen ist, lässt man einige Zeit stehen, giesst in die 40 fache Menge destillierten Wassers und filtriert. Falls die Indigolösung zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure dienen soll, rechnet man etwa 1 g Indigotin auf 1 l Wasser und verdünnt so weit, dass 5 ccm der Lösung 5 ccm Kaliumnitratlösung (0,0962 g KNO₃ für 1 l), die mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt sind, eben blaugrün färben.

5 ccm Indigolösung entsprechen dann 60 mg Salpetersäure (HNO.).

52. Millon's Reagens.

1 Teil Quecksilber wird in 2 Teilen Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht zuerst in der Kälte, zuletzt in der Wärme gelöst. Nach vollständiger Lösung fügt man auf 1 Volumen Lösung 2 Volumen Wasser zu, lässt einige Stunden absetzen und bewahrt die abgegossene klare Flüssigkeit in mit Glasstöpsel versehenen Fläschchen auf (vergl. S. 655).

Die Wirkung der Millon'schen Lösung beruht auf dem gleichzeitigen Vorhandensein von salpetriger Säure; man setzt daher nötigenfalls bei der Prüfung auf Eiweiss etwas salpetrigsaures Kalium zu.

58. Quecksilberjodid-Jodkalium (Brücke's Reagens).

13,5 g Quecksilberjodid, 49,8 g Jodkalium für 1 l Wasser.

Bereitung der Lösungen der Reagentien nach Blochmann.

Da die Konzentrationsverhältnisse der oben angegebenen Reagentien ganz willkürliche sind, so schlägt Blochmann¹) vor, dieselben den stöchiometrischen Verhältnissen anzupassan und die Reagentien als Normallösungsn, Zweifach-Normallösungen und Halb-Normallösungen anzuwenden und zwar:

zweifach-normal: die Lösungen der Säuren, der Alkalien, der Ammoniumund Natriumsalze mit Ausnahme des Binatriumphosphats;

halb-normal: die Lösungen der Edelmetalle (inkl. Quecksilberchlorid) und Baryumnitrat;

normal: die übrigen Reagentien.

Durch diese Wahl der Konzentration bewirkt man, dass gleiche Raumteile der verschiedenen Reagentien einander entsprechen, oder doch in einem einfachen Verhältnis zu einander stehen, was in vieler Beziehung ein gefälligeres Arbeiten gestattet und einem übermässigen Verbrauch von Reagentien vorbeugt. Auch erhält man leicht aus der Menge des verwendeten Reagens ein ungefähres Urteil über die Mengenverhältnisse, in denen die einzelnen Bestandteile in der zu untersuchenden Lösung vorhanden sind.

Für Reagentien, welche sich in Wasser nicht in der normalen Menge lösen. macht man bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen und bezeichnet diese Lösungen als — Wasser z. B. Kalkwasser, Bromwasser etc. 2)

¹) Erste Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von R. Blochmann, Königsberg 1890.

²) Nur "Königswasser", eine stets frisch zu bereitende Mischung von 1 Volumen konzentrierter Salpetersäure und 3 Volumen Salzsäure nimmt eine Ausnahmestellung ein.

Für die oxydierend und reduzierend wirkenden Reagentien sei die Stärke so bemessen, dass ein Liter der Lösung $\binom{1}{2}$ =) 8 g Sauerstoff abzugehen oder aufzunehmen vermag.

Die konzentrierten Säuren sind entweder wasserfrei (konzentrierte Schwefelsäure) oder gesättigt (konzentrierte Salzsäure). Als konzentrierte Salpetersäure genügt ein Gemisch gleicher Gewichtsteile wasserfreier Säure und Wasser.

Es seien nachfolgend die für die wichtigsten Rengenzlösungen anzuwendenden Gewichtsmengen angegeben.

1. Konsentrierte Säuren.

	$\mathbf{s}_{\mathbf{p}}$	ec. Gew.	Gew. 0/0			
Konzentrierte	Salzsäure	1,160	31,8	Ċa.	10 fach	normal,
Konzentrierte	Salpetersäure	1,305	48,1	ca.	10 fach	normal
Konzentrierte	Schwefelsäure	1.840	96.0	ca.	20 fach	normal.

2. Normallösungen.

a) 2/1 normal.
(1 i enthält 2 Mol. Äquival. der Verbindung in g.)

		Säuren.			
	Spec. Gew.	Gew. %	1 l enth	ält	
Salzsäure	1,084	7,1	2 HCl	200	73 g
Salpetersäure	1,070	11,8	2 H NO	=	126 g
Schwefelsäure	1,063	9,2	$2\frac{H_{9}SO_{4}}{2}$		98 g
Essigsāure	1,017	11,8	2 C ₄ H ₄ O ₃	-	120 g
Oxalsäure	1,042	12,3	2 C2 H2 O4, 2 aq		126 g
Weinsäure	1,066	14,1	$2\frac{\mathrm{C_4H_8O_6}}{2}$	=	150 g
		Alkalien.			
Kalilauge	1,085	10,3	2 K OH	==	112 g
Natronlauge	1,084	7,4	2 NaOH	\Rightarrow	80 g
Ammoniak	0,985	3,5	2 NH ₈	=	34 g
		Salze.			
Schwefelammonium ³)	1,000	6,8	2 (NH ₄) ₃ S	-=	68 g
Chlorammonium	1,032	10,4	2 NH ₄ Cl	_	107 g
Ammoniumkarbonat 2)	1,025	9,4	$2\frac{(NH_4)_2CO_3}{2}$	=	96 g
Natriumkarbonat	1,105	9,6	$2\frac{\mathrm{Na_{3}CO_{3}}}{2}$	=38	106 g
Natriumacetat	1,080	25,2	$-2~\mathrm{Na}\mathrm{C}_{z}\mathrm{H}_{3}\mathrm{O}_{3},~3~\mathrm{aq}$		272 g

^{) 1/2} l Ammoniak ist mit Schwefelwasserstoff durch Einleiten des Gases zu sättigen und hierauf mit 1/2 l Ammoniak (specifisches Gewicht 0,985) zu vermischen. Die Lösung wird sehr bald unter Bildung von mehrfach Schwefelammonium gelb.

^{2) 80} g käufliches (anderthalb-) Ammoniumkarbonat und ¹ 3 l Ammoniak (specifisches Gewicht 0,985) sind zu lösen und mit Wasser auf 1 l zu verdünnen.

b) $^{1}/_{1}$ normal.

(1 l enthält 1 Mol. Äquival. des Salzes in g.)

Sp	ec. Gew.	Gew. %	1 l ent	hält :
Binatriumphosphat 1)	1,048	11,4	Na ₂ HPO ₄ , 12 aq	= 119,2 g
Magnesiumsulfat	1,059	11,6	$\frac{\text{MgSO}_4, 7\text{aq}}{2}$	= 123,0 g
Chlorbaryum	1,088	11,2	BaCl ₂ , 2aq	= 122,0 g
Chlorcalcium	1,043	10,5	CaCl ₂ , 6aq	= 109,5 g
Eisenchlorid	1,038	5,2	Fe ₂ Cl ₆	= 54,2 g
Bleiacetat	1,118	16,9	$\frac{\text{Pb}(C_{1}H_{3}O_{2})_{2}, 3\text{ aq}}{2}$	= 189,5 g
Kupfersulfat	1,075	11,6	Cu SO ₄ , 5 aq	= 124,8 g
Jodkalium	1,120	14,8	KJ _	– 166,0 g
Kaliumchromat	1,075	9,0	$\frac{K_2\operatorname{Cr} O_4}{2}$	= 97,2 g
Ferrocyankalium	1,060	10,0	K ₄ FeCy ₆ , 3aq	= 105,5 g

c) 1/2 normal.

(1 l enthält $^{1}/_{2}$ Mol. Äquival. des Salzes in g).

(ie	wicht %	_ 1	l enthält:
Platinchlorid	9,5	$\frac{1/2}{2} \frac{\text{PtCl}_4, 2 \text{HCl}}{2}$	$= 102,3 \text{ g}^2$
Silbernitrat	8,0.	1/2 Ag NO ₈	$= 85,0 \text{ g}^3$)
Quecksilberchlorid	6,4	$\frac{1}{2} \frac{\text{Hg Cl}_2}{2}$	= 67,8 g
Baryumnitrat	6,2	$\frac{1}{2}$ Ba $(NO_3)_2$	= 65,2 g

3. Oxydierend und reduzierend wirkende Reagentien.

 $(1 \ l = \frac{1}{2}) 0 = 8 \ g$ Sauerstoff.)

	Gewicht $\frac{0}{0}$	1 1	enthält:
Kaliumbichromat	4,7	$\frac{\mathbf{K_2Cr_2O_7}}{6}$	= 49,2 g
Natriumhypochlorit	4,74)	Na ClO	= 37,2 g
Kaliumnitrit	4,2	$\frac{\mathrm{KNO_2}}{2}$	= 42,5 g
Zinnchlorür	10,5	$\frac{\operatorname{Sn}\operatorname{Cl}_2, 2\operatorname{aq}}{2}$	= 112,5 g

Das Mol. Äquival. ist auf Phosphorsäure bezogen.
 Ca. 50 g Pt. entsprechend.
 Ca. 50 g Ag entsprechend.
 Entspricht etwa der vierfachen Menge eines Chlorkalkes mit 25% wirksamem Chlor.

4. Gesättigte Lösungen.

(= Wasser.)

Schwefelwasserstoffwasser	ca.	0,48	H_2S	ca.	1/4 normal.
Barytwasser	n	3,2	Ba(OH)2	n	2/5 n
Kalkwasser	97	0,7	Ca(OH) ₂	n	1/22 "
Gipswasser	27	0,20	CaSO ₄	,	1/ ₈₃ "
Bromwasser	,,	3,2	Br	77	2/5 n
Jodlösung 1)	77	4,5	J	n	² /8 n

¹⁾ Löst man 50 g Jod und 75 g Jodkalium in wenig (ca. 50 ccm) Wasser und verdünnt hierauf zu 1 l, so erhält man eine Lösung vom specifischen Gewicht 1,10, welche 4,5 Gewichtsprozente Jod enthält und mit gesättigtem Bromwasser gleichwertig ist.

Verarbeitung einiger Rückstände.

1. Platinrückstände.

Das aufbewahrte Kaliumplatinchlorid, sowie das aus den Waschwässern durch Chlorammonium als Ammoniumplatinchlorid gefällte und abfiltrierte Platin wird mit ungefähr derselben Menge Oxalsäure gut und innig unter Anfeuchten mit Wasser gemischt und dies Gemenge eingetrocknet. Die trockene Masse glüht man anhaltend in einer Muffel oder einem Porzellantiegel. Das durch die Oxalsäure reduzierte Platin wird hinreichend unter Auskochen mit destilliertem Wasser ausgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Sodann kocht man mit Wasser. dem ein Drittel Salzsäure¹) zugefügt ist, hierauf einmal mit reiner Salzsäure, zweimal mit destilliertem Wasser, und schliesslich bringt man den Platinmohr auf ein Filter, wäscht nochmals aus und trocknet bei Zimmertemperatur.

Der so gereinigte Platinmohr wird in einem Königswasser gelöst, welches aus 5 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure besteht. Man bringt den Platinmohr zuerst mit der Salzsäure in eine geräumige Porzellanschale, erwärmt auf dem Wasserbade und fügt die Salpetersäure in kleinen Portionen hinzu. Man lässt die Lösung etwas erkalten, filtriert durch schwedisches Filtrierpapier und verdampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so weit, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe zu erstarren anfängt. Darauf setzt man vorsichtig kleine Mengen Salzsäure hinzu, verdampft wieder und wiederholt dies so oft, bis alle Salpetersäure verjagt ist.

Hierauf dampft man noch 2 mal mit destilliertem Wasser ein, um auch die überschüssige Salzsäure zu entfernen.

Nach dem letzten Eindampfen darf sich kein Geruch nach Chlor oder Salzsäure mehr zeigen. Das zu einem rotbraunen, krystallinischen Kuchen erstarrte Platinchlorid löst man in 2 Teilen Wasser und filtriert wieder durch schwedisches Filtrierpapier.

Prüfung: 1 g Platinchlorid muss sich in 10 ccm Alkohol absolut klar lösen: 2 g werden stark geglüht, das rückständige Metall mit verdünnter Salpetersäure (5 ccm Salpetersäure von 1,20 specifischem Gewicht + 20 ccm Wasser) auf dem Wasserbade $^{1}/_{4}$ Stunde digeriert, filtriert, das Filtrat eingedampft und geglüht; es dürfen höchstens 4-5 mg Rückstand verbleiben.

2. Silberrückstände.

Man giesst aus dem Gefässe, in welchem die Rückstände sich befinden, die klare überstehende Flüssigkeit möglichst ab und wäscht das Chlorsilber mit warmem Wasser aus. Sodann rührt man es mit Wasser in einer Porzellanschale an, setzt überschüssiges reines Alkali zu, erhitzt zum Sieden und trägt von Zeit zu Zeit kleine Stückchen Traubenzucker ein. Das Chlorsilber wird hierdurch zu metallischem Silber reduziert, welches sich als schwere, körnige, graue Masse zu Boden setzt. Man achte darauf, dass die Flüssigkeit stets alkalisch reagiert.

¹) Falls Silber in den Rückständen sein sollte, kocht man vorher auch mit Salpetersäure für sich allein aus.

Nach der völligen Reduktion des Chlorsilbers wäscht man durch Dekantieren mit heissem Wasser aus und behandelt eine kleine Menge des erhaltenen Silbers unter Erwärmen mit etwas reiner (chlorfreier) Salpetersäure; wenn hierdurch keine völlige Lösung erzielt wird, sondern noch unlösliches Chlorsilber zurückbleibt, so war die Reduktion eine unvollständige und muss diese durch erneuten Zusatz von Alkali und Traubenzucker zu Ende geführt werden. Das reine, vollkommen ausgewaschene Silber kann man in nicht zu starker Salpetersäure lösen, dann mit Wasser verdünnen und durch Eindampfen in einer Porzellanschale zum Auskrystallisieren bringen. Das auskrystallisierte salpetersaure Silber wird durch Umkrystallisieren gereinigt.

Oder man trocknet das ausgewaschene metallische Silber, wägt es, befeuchtet es mit einer Lösung von Borax und salpetersaurem Kalium $(5\,^{\circ}/_{0})$ vom Gewichte des Silbers geglühter Borax und $0.5\,^{\circ}/_{0}$ salpetersaures Kalium) und trocknet wiederum das Gemenge. Um das so vorbereitete Silber zum Regulus zu schmelzen, bringt man es in kleinen Portionen auf ein Kalksteinstück, in welches man eine kleine Höhlung gemacht hat und schmilzt es hier mittelst des Gebläses. Den Regulus wirft man in eine mit Wasser gefüllte Porzellanschale, deren Boden mit Fliesspapier bedeckt ist (um ein Einschmelzen in das Porzellan zu verhüten). Das Silber wird schliesslich mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, getrocknet und so aufbewahrt oder sofort zu salpetersaurem Silber verarbeitet, indem man es in Salpetersäure löst, die Lösung eindunstet und das salpetersaure Silber auskrystallisieren lässt.

8. Uranrückstände.

Zur Aufbereitung der Uranrückstände empfiehlt sich das Reichardt'sche Verfahren, welches von Laube¹) etwas modifiziert ist.

Die von der Phosphorsäuretitration herrührenden Rückstände werden von der klaren überstehenden Flüssigkeit durch Abhebern zum grössten Teil befreit und sodann die aus dem Niederschlag bestehende breiige Masse in einem Topfe durch Einleiten von Wasserdampf oder in einem eisernen Kessel direkt üher freiem Feuer zum Sieden erhitzt; alsdann setzt man so lange gewöhnliche Krystallsoda zu, bis der Niederschlag im wesentlichen gelöst erscheint. Man filtriert von dem ungelöst bleibenden phosphorsauren Eisen- und Thonerde-Niederschlage ab und fügt zu der erkalteten Flüssigkeit soviel Ätzammon zu, dass sie deutlich darnach riecht, hierauf unter Umrühren so lange von einer aus gleichen Teilen Ammonsulfat und Magnesiumsulfat bestehenden Mischung, bis alle Phosphorsaure als phosphorsaures Ammonmagnesium gefällt ist. Nachdem sich die Flüssigkeit nach etwa 12 Stunden geklärt hat, hebert man dieselbe ab. Den Rückstand wäscht man unter wiederholtem Abgiessen mit ammoniakalischem Wasser aus, filtriert die Waschwässer und bringt den Rückstand zuletzt aufs Filter. Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden in geräumigen, zur Hälfte damit angefüllten Töpfen mit Salz- oder Schwefelsäure neutralisiert und durch Kochen von gelöster Kohlensäure vollständig befreit. fällt siedend heiss das Uran mit Ätzammon als Uranoxydammon. Der Niederschlag lässt sich anfangs mit heissem Wasser durch Dekantieren leicht auswaschen, später muss man dem Waschwasser eine geringe Menge eines Ammonsalzes zufügen, weil sich derselbe sonst nicht vollständig absetzt.

Nach beendetem Auswaschen kann der Niederschlag, falls man Urannitrat zu erhalten wünscht, in einem Überschuss von Salpetersäure gelöst werden. Aus

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 575.

der durch Eindampfen konzentrierten Lösung scheiden sich Krystalle aus, welche man auf einem Trichter sammelt und mit wenig kaltem Wasser deckt. Das so erhaltene Salz ist chemisch rein, enthält vielleicht Spuren von Chlor, Schwefelsäure und Ammoniak. Das Ammon und andere Verunreinigungen befinden sich in der Mutterlauge, die man am besten bis zur nächsten Aufbereitung aufbewahrt.

4. Molybdänrückstände.

P. Wagner 1) verfährt folgenderweise:

Die sauren Molybdänflüssigkeiten werden für sich in Flaschen aufbewahrt, ebenso die ammoniakalischen Filtrate. Bei der Aufarbeitung wird die saure, klar abgeheberte Flüssigkeit in einer grossen Porzellanschale auf dem Wasserbade ziemlich stark (etwa 10 l ursprüngliche Flüssigkeit auf etwa 1½ l) eingedampft. Dabei scheidet sich fast der ganze Molybdänsäuregehalt der Flüssigkeit in Form einer festen, der Porzellanschale anhaftenden Kruste ab. (Es darf nicht über freiem Feuer oder im Sandbade eingedampft werden, weil die Schale durch die Krustenbildung zerspringt.) Man lässt die Porzellanschale etwas erkalten, beseitigt die Mutterlauge, spült die Molybdänsäurekruste mit etwas Wasser ab, welches man in die Aufbewahrungsflasche zurückgiesst, setzt die Schale wieder auf das Wasserbad und fügt die ammoniakalische Flüssigkeit hinzu, in welcher sich die Molybdänsäurekruste alsbald auflöst. Man lässt abdampfen, bis schliesslich sämtliche ammoniakalische Flüssigkeit in die Schale gebracht und in demselben Verhältnis wie oben eingedampft worden ist; es wird heiss durch ein Faltenfilter in eine andere Schale filtriert und einige Tage kalt stehen gelassen.

Die Mutterlauge trennt man sodann von dem auskrystallisierten molybdänsauren Ammon, spült die Krystalle mit etwas Wasser ab, das man zur Mutterlauge fügt, und reinigt das Salz durch Umkrystallisieren.

Die Mutterlauge engt man bis auf ¹/₂ l ein, lässt auskrystallisieren, giesst die zweite Mutterlauge fort, lässt die ausgeschiedene Krystallmasse trocknen und löst sie bei der nächsten Verarbeitung der Molybdänrückstände in der Krystallisationslauge wieder auf.

Weil aber die sauren Molybdänlösungen jetzt vielfach Citronensäure enthalten, so empfiehlt sich, die Molybdänsäure umgekehrt durch Phosphorsäure wieder auszufällen, die Niederschläge zu sammeln, alsdann zu filtrieren, auszuwaschen, in Ammoniak zu lösen und in dieser Lösung durch Zusatz einer genügenden Menge von Magnesiamixtur die Phosphorsäure wieder auszufällen. Das Filtrat wird dann nach und nach eingedunstet, zum Krystallisieren erkalten gelassen, das auskrystallisierte molybdänsaure Ammon durch Lösen in ammoniakalischem Wasser und Umkrystallisieren gereinigt. Die letzten Ausscheidungen bestehen vorwiegend aus Molybdänsäure; sie wird von der Mutterlauge getrennt und zu den neuen Rückständen gegeben.

W. Venator²) empfiehlt die Lösungen von phosphormolybdänsaurem Ammon durch Zusatz von Eisenchlorid und Ammoniak von Phosphorsäure zu befreien, im Filtrat die Molybdänsäure durch Chlorbaryum zu fällen, den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag durch Digerieren mit Ammonsulfat zu zersetzen, das gebildete Baryumsulfat abzufiltrieren und im Filtrat das molybdänsaure Ammon durch Krystallisation vom Ammonsulfat zu trennen.

¹⁾ P. Wagner, Lehrbuch der Düngerfabrikation, 1877, S. 192.

²⁾ Chem. Zeitung, Bd. 9, S. 1068.

Tabellen.

	·	
	·	

Tabelle Ia zur Berechnung der Kohlensäure für den Scheibler'schen Apparat. Die Zahlen geben das Gewicht von 1 ccm Kohlensäure in tausendstel Milligramm an.

Linien	ter	mm	742	744,5	747	749	751	753,5	756	758	760	762,5	765	767	769	771	774
1784 1790 1797 1803 1810 1816 1823 1829 1834 1839 1843 1848 1853 1858 1865 1797 1803 1810 1816 1822 1829 1835 1840 1845 1849 1854 1859 1866 1871 1876 1870 1803 1809 1816 1822 1829 1835 1842 1847 1852 1856 1861 1866 1871 1876 1822 1828 1835 1841 1848 1853 1858 1859 1864 1868 1873 1878 1885 1890 1815 1822 1828 1835 1841 1847 1854 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1900 1910 1915 1920 1921 1828 1833 1841 1844 1854 1865 1870 1877 1882 1887 1892 1897 1902 1907 1912 1917 1922 1927 1846 1853 1860 1866 1873 1879 1886 1892 1899 1906 1912 1917 1922 1927 1934 1939 1944 1949 1954 1878 1885 1892 1899 1906 1913 1915 1920 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1955 1960 1955 1960 1955 1950 1955 1960 1955 1950 1955	Baroine	Zoll und	5""	6"	7"'	8"	9"	10"	11""	28"	1""	2"	3"'	4"'	5"'	6"	7′′′
10 1892 1899 1906 1913 1920 1926 1933 1939 1944 1949 1954 1959 1964 1969 1974)	27 26 25 24 28 22 21 20 19 18 17 16 15 14 13	1784 1791 1797 1803 1809 1815 1822 1828 1834 1846 1853 1859 1865 1872 1878 1885	1790 1797 1803 1809 1815 1821 1828 1834 1840 1846 1853 1866 1872 1878 1885 1892	1797 1803 1810 1816 1822 1828 1835 1841 1847 1853 1860 1872 1878 1885 1892 1899	1803 1809 1816 1822 1828 1834 1847 1853 1859 1866 1873 1879 1885 1892 1899 1906	1810 1816 1823 1829 1835 1841 1848 1854 1860 1866 1873 1886 1892 1899 1906 1913	1816 1822 1829 1835 1841 1847 1854 1860 1860 1872 1879 1886 1892 1899 1906 1912	1823 1829 1836 1842 1848 1854 1867 1879 1886 1892 1899 1906 1913 1919	1829 1835 1842 1848 1854 1860 1867 1879 1885 1892 1898 1905 1912 1919 1925 1932	1834 1840 1847 1853 1859 1865 1872 1878 1890 1897 1903 1910 1917 1924 1930 1937	1839 1845 1852 1858 1864 1870 1877 1883 1895 1908 1908 1915 1922 1929 1935 1942	1843 1849 1856 1862 1868 1875 1882 1888 1894 1900 1907 1913 1920 1927 1934 1940 1947	1848 1854 1861 1867 1873 1880 1887 1893 1905 1912 1918 1925 1939 1945 1952	1853 1859 1866 1872 1878 1885 1892 1898 1904 1917 1923 1930 1937 1944 1950 1957	1858 1864 1871 1877 1883 1890 1897 1909 1915 1922 1928 1935 1942 1949 1955	1863 1869 1876 1882 1888 1895 1902 1908 1914 1920 1927 1933 1940 1947 1954 1960 1967

Tabelle Ib

zur Berechnung der mit dem Scheibler'schen Apparate gefundenen com Kohlensäure auf kohlensaures Calcium.

Die Zahlen drücken tausendstel Milligramm aus.

ter	mm	742	744,5	747	749	751	753,5	756	758	760	762,5	765	767	769	771	774
Barometer	Pariser Zoll und Linien	5"'	6'"	7"'	8"	9"	10"	11'"	28"	1""	2′′′	3"'	4"	5"'	6""	7"
Thermometer Celsius	27 26 25 24 23 22 21 20 19 18 17 16 15 14 13 12	4055 4069 4083 4097 4111 4125 4139 4153 4168 4182 4197 4211 4225 4240 4255 4270 4285	4070 4084 4098 4112 4126 4140 4154 4169 4183 4198 4212 4226 4241 4256 4271 4286 4301	4085 4099 4113 4127 4141 4155 4169 4184 4213 4227 4241 4256 4271 4286 4301 4316	4099 4114 4128 4142 4156 4170 4184 4199 4213 4228 4242 4256 4271 4286 4301 4316	4114 4129 4143 4157 4171 4185 4199 4214 4228 4243 4257 4271 4286 4301 4316 4331 4346	4129 4144 4158 4172 4186 4200 4214 4229 4243 4258 4272 4286 4301 4316 4331 4346 4361	4143 4158 4172 4186 4200 4214 4229 4243 4258 4272 4286 4300 4315 4346 4361 4361 4376	4143 4158 4172 4186 4200 4214 4228 4243 4257 4277 4277 4277 4277 4300 4314 4329 4345 4361 4376 4391 4407	4169 4183 4197 4211 4226 4240 4255 4269 4284 4298 4312 4326 4341 4357 4373 4388 4403	4179 4193 4208 4222 4237 4252 4267 4281 4296 4310 4324 4338 4368 4368 4368 4368 4368 4368	4190 4204 4219 4233 4248 4263 4279 4392 4307 4321 4335 4349 4364 4379 4395 4410 4426	4200 4214 4230 4244 4259 4274 4290 4303 4318 4332 4346 4375 4390 4406 4421 4437	4211 4225 4241 4255 4270 4285 4301 4314 4329 4343 4357 4371 4386 4401 4417 4432 4448	4222 4236 4252 4266 4281 4296 4312 4325 4340 4354 4382 4397 4412 4428 4443 4459	4232 4247 4262 4277 4292 4307 4393 4365 4379 4393 4408 4423 4439 4454 4470
				1	1		li									

Tabelle II.

1. Dietrich's Tabelle für die in 60 ccm Entwickelungsflüssigkeit (50 ccm Brom-Natronlauge und 50 ccm Wasser) bei einem bei einer Entwickelung

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9 0,26	10	11	12
Absorbiert	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23		0,28	0,31	0,33
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Absorbiert	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	. 0,88	0,91	0,93	0,96
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
Absorbiert	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	.1,48	1,51	1,53	1,56	1,58
Entwickelt Absorbiert	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87
	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21

2. Dietrich's Tabelle für die Gewichte in Milligramm bei einem Drucke 720—770 Millimeter Queck-

Celsius	Millimeter												
Temp. 1.	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10 °	1,13380 1,12881	1,18699 1,18199	1,14018 1,18517	1,14837 1,13835	1,14656 1,14158	1,14975 1,14471	1,15294 1,14789	1,15618 1,15107	1,15982 1,15424	1,16251 1,15742	1,16570 1,16060	1,1 6889 1,1 68 78	•
12	1,12876	1,1 229 3	1,18010	1,13 82 6	1,13643	1,1 396 0	1,14277	1,14493	1,14910	1,15227	1,15548	1,1 586 0	1.16177
18	1,11875	1,12191	1,12506	1,12822	1,13188	1,1 3454	1,1 376 9	1,14085	1,14401	1,14716	1,15082	1,1 584 8	1,15 66 3
14	1,11360	1,11684	1,11990	1,12818	1,12628	1,12942	1,13257	1,13579	1,13886	1,14201	1,14515	1,14830	1,15145
15	1,10859	1,11172	1,11486	1,11799	1,12113	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,18998	1,14306	1,14620
16	1,10346	1,10058	1,10971	1,11288	1,11596	1,11908	1,12220	1,12583	1,12845	1,13158	1,18470	1,13782	1,14095
17	1,09828	1,10189	1,10450	1,10761	1,11073	1,11384	1,11695	1,12006	0,1 28 17	1,12629	1,12940	1,13251	1,13562
18	1,09804	1,09614	1,09924	1,10284	1,10544	1,10854	1,11165	1,11775	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	1,13025
19	1,08774	1,09083	1,0 9392	1,09702	1,10011	1,108 2 0	1,106 29	1,109 3 8	1,11 24 8	1,11 <u>757</u>	1,118 6 6	1,12175	1,12484
20	1,08246	1,08554	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,1002 4	1,10 4 02	1,10710	1,11018	1,118 2 7	1,116 35	1.11943
21	1,07708	1,08015	1,08322	1,086 29	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11393
22	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08 39 0	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10538	1,10839
23	1,06616	1,06921	1,07226	1,07581	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09966	1,09971	1,10276
24	1,06061	1,06365	1,06669	1,06973	1,07277	1,07581	1,07858	1,08189	1,08498	1,08796	1,09100	1,09404	1,097%
25	1,05499	1,05801	1,06104	1,06407	1,06710	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225		1,088 3 1	1,09134

Absorption des Stickstoffgases specifischen Gewicht der Lauge von 1,1 und einer Stärke, dass 500 ccm 200 mg entsprechen, von 1 bis 100 ccm Gas.

13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0,36	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,58	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
0,98	1,01	1,03	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
1,61	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91
88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
2,23	2,26	2,28	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

eines Kubikcentimeters Stickstoff silber und bei den Temperaturen von 10—25° Celsius.

Millimeter													
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	Temp. n.
													Γ
1,17527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1,19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,21717	1,21036	1,21355	10 °
1,17014	1,17332	1,17650	1,17168	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20198	1,20511	1,20829	11
1,16433	1,16810	1,17127	1,17444	1,17 76 0	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19844	1,19660	1,19977	1,20294	12
1,15979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768	13
1,15459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1,17039	1,17847	1,17661	1,17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234	14
1,14983	1,15847	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1,16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694	15
1,14407	1,14720	1,15032	1,15844	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156	16
1,18873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16874	1,16985	1,17297	1,17608	17
1,13335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056	18
-,	1,13103	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504	19
1,12251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948	20
1,11700	1,12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15985	21
1,11145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1.14512	1,14818	22
1,10581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1,12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,13986	1,14241	ŧ .
1,10012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1.13659	24
1,09437	1,09740	1,10043	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1.12164	1,12467	1,12770	1,13073	25
													l

Tabelle III.

Bestimmung des Traubenzuckers (Dextrose) nach Meissl-Allihn (vergl. S. 213). 1)

		,====							
					1	1		ı	
Kunfer	Dextrose	Kunfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose
rrpro.		l zzaprot	202000	12.upici			2.020.000	2249242	
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
							1		
40			00.0	100	-10	440	~	404	00.4
10	6,1	56	28,8	102 103	51,9	148	75,5	194	99,4
11 12	6,6 7,1	57 58	29,3 29,8	103	52,4 52,9	149 150	76,0 76,5	195 196	100,0
13	7,6	59	30,3	104	53,5	151	77,0	196	100,5 101.0
14	8,1	60	30,8	106	54,0	152	77.5	198	101,5
15	8.6	61	31.3	107	54.5	153	78.1	199	102.0
16	9,0	62	31,8	108	55,0	154	78,6	200	102.6
17	9,5	63	32,3	109	55,5	155	79,1	201	103.2
18	10,0	64	32,8	110	56,0	156	79,6	202	103,7
19	10,5	65	33,3	111	56,5	157	80,1	203	104,2
20	11,0	66	33,8	112	57,0	158	80,7	204	104,7
21	11,5	67	34,3	113	57,5	159	81,2	205	105,3
22	12,0	68	34,8	114	58,0	160	81,7	206	105,8
23	12,5	69	35,3	115	58,6	161	82,2	207	106,3
24	13,0	70	35,8	116	59,1	162	82,7	208	106,8
25 00	13,5	71	36,3	117 118	59,6	163	83,3	209	107,4
26 27	14,0	72 73	36,8 37,3	118	60,1	164 165	83,8	210	107,9
27 28	14,5 15,0	74	37,8	120	60,6 61,1	166	84,3	211	108,4
29	15,5	75	38,3	121	61,6	167	84,8 85.3	212 213	109,0 109,5
30	16,0	76	38,8	122	62,1	168	85,9	213	110,0
31	16,5	77	39,3	123	62,6	169	86,4	215	110,0
32	17,0	78	39,8	124	63,1	170	86,9	216	111.1
33	17,5	79	40,3	125	63,7	171	87,4	217	111.6
34	18,0	80	40,8	126	64,2	172	87,9	218	112,1
35	18,5	81	41,3	127	64,7	173	88.5	219	112.7
36	18,9	82	41,8	128	65,2	174	89,0	220	113,2
37	19,4	83	42,3	129	65,7	175	89,5	221	113,7
38	19,9	84	42,8	130	66,2	176	90,0	222	114,3
39	20,4	85	43,4	131	66,7	177	90,5	223	114,8
40	20,9	86	43,9	132	67,2	178	91,1	224	115,3
41 42	21,4	87 88	44,4	133 134	67,7	179	91,6	225	115,9
42 43	21,9 22,4	89	44,9 45,4	134 135	68,2 68,8	180 181	92,1	226	116,4
44	22,4	90	45,4	136	69,3	182	92,6 93,1	227 228	116,9 117,4
45	23,4	91	46,4	137	69.8	183	93,7	229	117,4
46	23,9	92	46.9	138	70,3	184	94,2	230	118,5
47	24,4	93	47.4	139	70,8	185	94,7	231	119,0
48	24,9	94	47.9	140	71.3	186	95,2	232	119,6
49	25,4	95	48,4	141	71,8	187	95,7	233	120.1
50	25,9	96	48,9	142	72,3	188	96,3	234	120,7
51	26,4	97	49,4	143	72,9	189	96,8	230	121,2
52	26,9	98	49,9	144	73,4	190	97,3	236	121,7
53	27,4	99	50,4	145	73,9	191	97,8	237	122,3
54	27,9	100	50,9	146	74,4	192	98,4	238	122,8
55	28,4	101	51,4	147	74,9	193	98,9	239	123,4
!		ļ	l					i	

¹) Diese und die 4 folgenden Tabellen sind entnommen: E. Wein, Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten. Stuttgart 1888.

Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 253 254 255 257 258 260 261 262 263 264 265 267 268 267 271 272 273 274 275 277 278 279 279 279 279 279 279 279 279 279 279	123,9 124,4 125,5 126,0 126,6 127,1 128,7 129,2 129,7 130,3 130,8 131,9 132,4 131,9 132,4 133,5 134,1 134,6 135,7 136,8 137,3 137,8 138,4 138,9 140,0 140,6 141,7 142,2 142,8 143,3 143,9 144,4 145,5 146,1 146,6 147,7	285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329	148,3 148,8 149,4 149,9 150,5 151,6 152,7 153,8 154,9 155,4 156,5 157,6 158,2 158,7 159,8 160,4 160,9 161,5 162,6 163,7 164,8 165,9 164,8 165,9 166,4 167,5 168,1 168,2 170,9 171,4 172,0 172,5	330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 367 358 359 360 361 362 363 363 364 365 367 368 377 378 379 371 372 373 371 372 373 374	173,1 173,7 174,2 174,8 175,3 175,9 176,5 177,0 177,6 178,1 178,7 179,3 180,4 180,9 181,5 182,6 183,2 183,7 184,9 185,4 186,0 186,6 187,2 187,2 188,9 189,4 190,0 190,6 191,1 192,3 194,0 194,6 195,1 195,7 196,8 197,4 198,0	mg 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419	198,6 199,1 199,7 200,8 201,4 202,0 202,5 203,7 204,8 205,4 206,0 206,5 207,7 208,3 208,8 209,4 210,6 211,2 211,7 212,3 212,9 213,5 214,1 214,6 215,2 215,8 216,4 217,5 218,1 218,7 219,3 219,9 220,5 221,0 221,6 222,8 223,3	420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463	mg 224,5 225,7 226,9 227,5 228,6 229,8 229,8 231,6 232,2 232,8 233,9 234,5 235,7 236,9 237,5 236,9 237,5 236,9 237,6 232,2 242,8 241,6 242,2 242,8 244,6 245,2 245,7 246,9 247,5 246,9 247,5 248,7 249,9
		į			1				

Tabelle IV.

Bestimmung des Invertzuckers nach E. Meissl (vergl. S. 214).

÷	بد ک	<u> </u>	15 F4		بد ک	ų	اعدا	Į.		H	.L. H	<u>.</u>	٠ ـ
əg	ke	କୁ	F er	l ag	ke	eg _d	eri	l ag	k er	g g	F 3	ag.	E S
Kupfer	Invert- zucker	Kupfer	Invert- zucker	Kupfer	Invert- zucker	Kupfer	Invert- zucker	Kupfer	Invert- zucker	Kupfer	Invert- zucker	Kupfer	Invert-
-	_ ~	"	_ ~	—	7 7	1		"		=	1 "	_	_ ~
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
	<u> </u>												
90	46,9	139	72,9	188	99,5	237	127,2	286	155,5	335	184,7	383	214,3
91	47,4	140	73,5	189	100,1	238	127.8	287	156,1	336	185,4	384	214,9
92	47,9	141	74,0	190	100,6	239	128,3	288	156,7	337	186,0	385	215,5
93	48,4	142	74,5	191	101,2	240	128,9	289	157,2	338	186,6	386	216.1
94 95	48,9 49,5	143 144	75,1	192 193	101,7 102,3	241 242	129,5 130,0	290 291	157,8 158,4	339 340	187,2 187,8	387 388	216,8 217,4
96	50,0	144	75,6 76,1	193	102,5	242	130,6	292	159,0	341	188,4	389	218,0
97	50,5	146	76,7	195	103,4	244	131,2	293	159,6	342	189,0	390	218,7
98	51,1	147	77,2	196	104,0	245	131,8	294	160,2	343	189,6	391	219,3
99	51,6	148	77,8	197	104,6	246	132,3	295	160.8	344	190,2	392	219,9
100	52,1	149	78,3	198	105,1	247	132,9	296	161,4	345	190,8	393	22 0,5
101	52,7	150	78,9	199	105,7	248	133,5	297	162,0	346	191,4	394	221,2
102	53,2	151	79,4	200	106,3	249	134,1	298	162,6	347	192,0	395	221,8
103	53,7	152	80,0	201	106,8	250	134,6	299	163.2	348	192,6	396	222,4
104 105	54,3	153	80,5	202	107,4	251	135,2	300	163,8	349	193,2	397	223,1 223,7
106	54,8 55,3	154 155	81,0 81,6	203 204	107,9 108,5	252 253	135,8 136,3	301 302	164,4 165,0	350 351	193,8 194,4	398 399	225,7 224,3
107	55,9	156	82,1	204	109,1	254	136,5	303	165,6	352	195,0	400	224,9
108	56,4	157	82,7	206	109,6	255	137,5	304	166,2	353	195,6	401	225,7
109	56,9	158	83,2	207	110,2	256	138,1	305	166,8	354	196,2	402	226.4
110	57,5	159	83,8	208	110,8	257	138,6	306	167.3	355	196,8	403	227,1
111	58,0	160	84,3	209	111,3	258	139,2	307	167.9	356	197,4	404	227,8
112	58,5	161	84,8	210	111,9	259	139,8	30 8	168,5	357	198,0	405	228,6
113	59,1	162	85,4	211	112,5	260	140,4	309	169,1	358	198,6	406	229,3
114	59,6	163	85,9	212	113,0	261	140,9	310	169,7 170,3	359	199,2	407	230,0
115 116	60,1	164	86,5	213	113,6	262	141,5	311	170,3	360	199,8	408	230,7 231.4
117	60,7 61,2	165 166	87,0 87,6	214 215	114,2 114,7	263 264	142,1 142,7	312 313	170,9	361 362	200,4 201,1	409 410	231,4 232,1
118	61,7	167	88,1	216	115,3	265	143,2	314	171,5 172,1	363	201,7	411	232,1
119	62,3	168	88,6	217	115,8	266	143,8	315	172,7	364	202,3	412	233.5
120	62,8	169	89,2	218	116,4	267	144,4	316	173,3	365	203,0	413	234,3
121	63,3	170	89,7	218	117,0	268	144,9	317	173,8	366	203,6	414	235,0
122	53,9	171	90,3	220	117,5	269	145,5	318	174.5	367	204,2	415	235,7
123	64,4	172	90,8	221	118,1	270	146,1	319	175,1	368	204,8	416	236,4
124	64,9	173	91,4	222	118,7	271	146,7	320	175,6	369	205,5	417	237,1
125	65,5	174	91,9	223	119,2	272	147,2	321	176,2	370	206,1	418	237,8
126 127	66,0	175	92,4	224	119,8	273	147,8	322 323	176,8	371	206,7 207,3	419	238,5 239,2
128	66,5 67,1	176 177	93,0 93,5	225 226	120,4 120,9	274 275	148,4 149,0	324	177,4 178,0	372 373	207,5	420 421	239,2
129	67,6	178	94,1	227	121,5	276	149,5	325	178,6	374	208,6	422	240.6
130	68,1	179	94,6	228	122,1	277	150,1	326	179,2	375	209,2	423	241,3
131	68,7	180	95,2	229	122,6	278	150,7	327	179,8	376	209,9	424	242.0
132	69,2	181	95,7	230	123,2	279	151,3	328	180.4	377	210,5	425	242,7
133	69,7	182	96.2	231	123,6	280	151,9	329	181,0	378	211,1	426	243,4
134	70,3	183	96,8	232	124,3	281	152,5	330	181,6	379	211,7	427	244,1
135	70,8	184	97,3	233	124,9	282	153,1	331	182,2	380	212,4	428	244,9
136	71,3	185	97,8	234	125,5	283	153,7	332	182,8	381	213,0	429	245,6
137 138	71,9	186 187	98,4	235 236	126,0	284	154,3	333	183,5	382	213,6	430	246,3
199	72,4	187	99,0	250	126,6	285	154,9	334	184,1				
	I		!	•				J	1				l

Tabelle V. Bestimmung der Maltose nach E. Wein (vergl. S. 214).

					, =====		,		
Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
30	25,3	85	73,2	139	121,5	193	169,8	247	218,1
31	26,1	86	74,1	140	122,4	194	170,7	248	219,0
32	27,0	87	75,0	141	123,3	195	171,6	249	219,9
33	27,9	88.	75,9	142	124,2	196	172,5	250	220,8
34	28,7	89	76,8	143	125,1	197	173,4	251	221,7
35	29,6	90	77,7	144	126,0	198	174,3	252	222,6
36	30,5	91	78,6	145	126,9	199	175,2	253	
96 97	31,3	92			127,8	200	176,2	255 254	223,5 224,4
37	31,5		79,5	146		200			
38	32,2	93	80,3	147	128,7	201	177,0	255	225,3
39	33,1	94	81,2	148	129,6	202	177,9	256	226,2
40	33,9	95	82,1	149	130,5	203	178,7	257	227,1
41	34,8	96	83,0	150	131,4	204	179,6	258	228,0
42	35,7	97	83,9	151	132,3	205	180,5	259	228,9
43	36,5	98	84,8	152	133,2	206	181,4	260	229,8
44	37,4	99	85,7	153	134,1	207	182,3	261	230,7
45	38,3	100	86,6	154	135,0	208	183,2	262	231,6
46	39,1	101	87,5	155	135,9	209	184,1	263	232,5
47	40,0	102	88,4	156	136,8	210	185,0	264	233,4
48	40,9	103	89,2	157 ·	137,7	211	185,9	265	234,3
49	41,8	104	90,1	158	138.6	212	186,8	266	235,2
50	42,6	105	91,0	. 159	139,5	213	187,7	267	236,1
51	43,5	106	91,9	160	140,4	214	188,6	268	237,0
52	44,4	107	92,8	161	141,3	21ŏ	189,5	269	237.9
53	45,2	108	93,7	162	142,2	216	190,4	270	238,8
54	46,1	109	94,6	163	143,1	217	191,2	271	239,7
55	47,0	110	95,5	164	144,0	218	192,1	272	240.6
56	47,8	111	96,4	165	144,9	219	193,0	273	241,5
57	48,7	112	97,3	166	145,8	220	193,9	274	242,4
58	49,6	113	98,1	167	146,7	221	194,8	275	243,3
59	50,4	114	99,0	168	147,6	222	195,7	276	244,2
6 0	51,3	115	99,0	169	148,5	223	196,6	277	
	51,5		99,9	170				278	245,1
61	52,2	116	100,8	170	149,4	224	197,5		246,0
62	53,1	117	101,7	171	150,3	225	198,4	279	246,9
63	53,9	118	102,6	172	151,2	226	199,3	280	247,8
64	54,8	119	103,5	173	152,0	227	200,2	281	248,7
65	55,7	120	104,4	174	152,9	228	201,1	282	249,6
66	56,6	121	105,3	175	153,8	229	202,0	283	250,4
67	57,4	122	106,2	176	154,7	230	202,9	284	251,3
68	58,3	123	107,1	177	155,6	231	203,8	285	252,2
69	59,2	124	108,0	178	156,5	232	204,7	286	253,1
70	60,1	125	108,9	179	157,4	233	205,6	287	254,0
71	61,1	126	109,8	180	158,3	234	206,5	288	354,9
72	61,8	127	110,7	181	159,2	235	207,4	289	255,8
73	62,7	128	111,6	182	160,1	236	208,3	290	256,6
74	63,6	129	112,5	183	160,9	237	209,1	291	257,5
75	64,5	130	113,4	184	161,8	238	210,0	292	258,4
76	65,4	131	114,3	185	162,7	239	210,9	293	259,3
77	66,2	132	115,2	186	163,6	240	211,8	294	260,2
78	67,1	133	116,1	187	164,5	241	212,7	295	261,1
79	68,0	134	117,0	188	165,4	242	213,6	296	262,0
80	68,9	135	117,9	189	166,3	243	214,5	297	262,8
81	69,7	136	118,8	190	167,2	244	215,4	298	263,7
82	70,6	137	119,7	191	168,1	245	216,3	299	264,6
83	71,5	138	120,6	192	169,0	246	217,2	300	265,5
84	72,4	1	120,0	1 ~~~	200,0		,_		
072	1 .2,2	ı	ı	ı	i		ا ا	•	1

Tabelle VI zur Bestimmung der Stärke bezw. des Dextrins nach E. Wein (vergl. S. 215 und 220).

		1							
	Stärke		Stärke		Stärke		Stärke		Stärke
Kupfer	oder	Kupfer	oder	Kupfer		Kupfer	oder	Kupfer	oder
Kupici	i					Kupici	1	Kupici	Dextrin
	Dextrin		Dextrin		Dextrin		Dextrin		Dextrin
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	· mg	mg	mg
10	5,5	56	25,9	102	46,7	148	67,9	194	89, 5
11	5,9	57	26,4	103	47,2	149	68,4	195	90,0
12	6,4	58	26,8	104	47,6	150	68,9	196	90,5
13	6,8	59	27,3	105	48,1	151	69,3	197	91,0
14	7,3	60	27,7	106	48,6	152	69,8	198	91,4
15	7,7	61	28,2	107	49,1	153	70,3		91,8
16 17	8,1	62 63	28,6	108 109	49,5 50,0	154 155	70,7 71,2	200 201	92.3 92,8
18	8,6 9,0	64	29,1 29,5	110	50,0 50,4	156	71,2	201	93,3
19	9,5	65	30,0	111	50, 4 50,9	157	72,1	202	93.8
20	9.9	66	30,4	112	51,3	158	72,6	203	94,3
21	10,4	67	30.9	113	51,8	159	73,1	205	94,8
22	10,8	68	31,3	114	52,2	160	73,5	206	95.2
23	11.3	69	31,8	115	52.7	161	74,0	207	95.7
$\frac{24}{24}$	11.7	70 '	32.2	116	53.2	162	74,5	208	96.2
25	12,2	71	32,7	117	53,6	163	75,0	209	96.7
26	126	72	33.1	118	54.1	164	75,4	210	97.1
27	13,1	73	33,6	119	54,5	165	75,9	211	97,6
28	13,5	74	34,0	120	55,0	166	76,3	212	98,1
29	14,0	75	34,5	121	55,4	167	76,8	213	98,6
3 0	14,4	76	34,9	122	55,9	168	77,3	214	99,0
31	14,9	77	35,4	123	56,3	169	77,8	215	99,5
32	15,3	78	35,8	124	56,8	170	78,2	216	100,0
33	15,8	79	36,2	125	57,3	171	78,7	217	100,4
34	16,2	80	36,7	126	57,8	172	79,1	218	100.9
35	16,7	81	37,2	127	58,2	173	79,6	219	101,4
36	17,0	82 83	37,6	128 129	58,7	174	80,1	220	101,9 102.4
37 38	17,5 17,9	84 84	38,1 38.6	130	59,1 59,6	175 176	80,6 81.0	221 222	102.4
39	18,4	85	39,1	131	60.0	177	81,5	223	102,5
40	18,8	86	39,5	132	60.5	178	82,0	224	103.8
41	19,3	87	40,0	133	60,9	179	82,4	225	104.3
42	19,7	88	40,4	134	61,4	180	82,9	226	104.8
43	202	89	40,9	135	61.9	181	83,4	227	105.2
44	20.6	90	41,3	136	62,4	182	83,8	228	105,7
45	21,1	91	41,8	137	62,8	183	84,3	229	106,2
46	21,5	92	42,2	138	63,3	184	84,8	230	106.7
47	22,0	93	42,6	139	63,7	185	85,2	231	107,1
48	22,4	94	43,1	140	64,2	186	85,7	232	107,6
49	22,9	95	43,6	141	64,6	187	86,2	233	108,1
50	23,3	96	44,0	142	65,1	188	86,7	234	108,6
51	23,8	97	44,5	143	65,6	189	87,1	235	109,1
52	24,2	98	44,9	144	66,1	190	87,6	236	109,6
53	24,7	99	45,4	145	66,5	191	88,1	237	110,1
54	25,1	100	45,8	146	67,0	192	88,6	238	110,6
55	25,5	101	46,3	147	67,4	193	89,1	239	111,1

Kupfer	Stärke oder Dextrin	Kupfer	Stärke oder Dextrin	Kupfer	Stärke oder Dextrin	Kupfer	Stärke oder Dextrin	Kupfer	Stärke oder Dextrin
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 261 262 263 264 265 266 267 268 269 271 272 278 278 279 279 279 279 279 279 279 279 279 279	111,5 112,0 112,5 113,0 113,9 114,4 113,9 114,8 115,8 116,8 117,7 118,2 119,7 120,2 120,7 121,2 120,7 121,2 122,6 122,1 122,6 123,1 123,6 124,0 124,5 124,0 124,5 125,5 126,5 127,0 127,5 128,0 129,5 130,0 131,5 132,0 132,5 133,0	285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 305 306 307 308 309 311 312 313 314 315 316 317 318 317 318 317 318 319 321 322 323 324 325 326 327 328 329 329 329 329 329 329 329 329 329 329	133,5 134,0 134,5 135,0 135,9 136,4 136,9 137,4 138,9 140,4 141,9 144,4 141,9 143,4 144,9 145,4 146,3 146,8 146,8 147,8 148,8 149,8 150,8 151,8 152,8 153,8 154,8 155,8 154,8 155,8 154,8 155,8 156,8 157,8 158,8 159,8	330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 352 353 354 356 357 358 356 367 368 369 370 371 372 373 374	155,8 156,8 157,3 157,8 158,8 158,8 160,8 161,8 162,8 163,4 163,4 164,4 165,4 166,4 166,4 166,4 166,4 167,4 168,9 169,5 170,0 170,5 170,0 171,5 172,0 172,5 173,1 174,6 175,1 175,1 175,1 175,1 175,1 175,1 175,1 175,1 176,1 177,7 178,2	375 376 377 378 389 381 382 3×3 384 385 386 387 388 389 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419	178,7 179,2 179,7 180,2 180,7 181,3 181,8 182,3 183,8 184,9 185,4 185,9 185,4 186,9 187,5 189,0 199,0 199,5 199,0 190,5 191,1 191,6 192,2 192,7 193,7 194,8 195,3 195,3 195,3 195,3 195,3 195,3 195,3 195,3 197,4 198,4 198,9 199,4 200,5 201,0 201,5	420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463	202,1 202,6 203,1 203,7 204,7 205,2 205,7 206,8 207,4 208,5 210,0 210,5 211,0 211,6 212,1 212,7 213,1 214,8 215,3 216,9 216,4 217,5 218,5 219,1 219,1 219,1 219,1 219,1 219,1 219,1 219,1 220,1 221,7 222,7 223,8 224,9 224,9

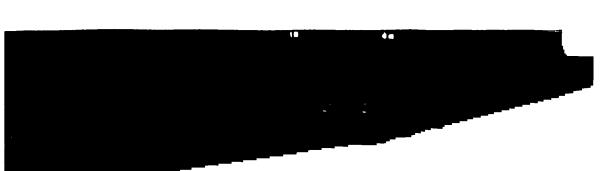


Tabelle VII.

Bestimmung des Milchzuckers nach Fr. Soxhlet (vergl. S. 360).

Kupfer	Milch- zucker	Kupfer	Milch- zucker	Kupfer	Milch- zucker	Kupfer	Milch- zucker	Kupfer	Milch- zucker	Kupfer	Milch- zucker
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg .	mg	mg	mg
			8		8			m _S	mg .	mg	mg.
100	71,6	151	109,6	201	147,7	251	185,5	301	225,2	351	264,7
101	72,4	152	110,3	202	148.5	252	186,3	302	225,9	352	265,5
102	73,1	153	111,1	203	149,2	253	187,1	303	226,7	353	266,3
103 104	73,8 74,6	154 155	111,9 112,6	204 205	150,0 150,7	254 255	187,9	304	227,5	354	267,2
105	75,3	156	113,4	206	151,5	256 256	188,7 189,4	305 306	228,3	355	268,0
106	76,1	157	114,1	207	152,2	257	190,2	307	229,1 229,8	356 357	268,8 269,5
107	76,8	158	114,9	208	153,0	258	191,0	308	230,6	358	270,4
108	77,6	159	115,6	209	153,7	259	191,8	309	231,4	359	271,2
109	78,3	160	116,4	210	154,5	260	192,5	310	232,2	360	272,2
110	79,0	161	117,1	211	155,2	261	193,3	311	232,9	361	272.9
111	79,8	162	117,9	212	156,0	262	194,1	312	233,7	362	273,7
112	80,5	163	118,6	213	156,7	263	194,9	313	234,5	363	274,5
113 114	81,3 82,0	164	119,4	214	157,5	264	195,7	314	235,3	364	275,3
114	82,0	165 166	120,2	215	158,2	265	196,4	315	236,1	365	276,2
116	83,5	167	120,9 121,7	216 217	159,0 159,7	266 267	197,2 198,0	316 317	236,8	366	277,1
117	84,2	168	122,4	218	160,4	268	198,8	318	237,6 238,4	367 368	277,9
118	85,0	169	123,2	219	161,2	269	199,5	319	239,2	369	278,8 279,6
119	85,7	170	123,9	220	161,9	270	200,3	320	240,0	370	280,5
120	86,4	171	124,7	221	162,7	271	201,1	321	240,7	371	281,4
121	87,2	172	125,5	222	163,4	272	201,9	322	241,5	372	282.2
122	87,9	173	126,2	223	164,2	273	202,7	323	242,3	373	283,1
123	88,7	174	127,0	224	164,9	274	203,5	324	243,1	374	283,9
124	89,4	175	127,8	225	165,7	275	204,3	325	243,9	375	284,8
125 126	90,1 90,9	176 177	128,5	226	166,4	276	205,1	326	244,6	376	285,7
127	91,6	178	129,3 130,1	227 228	167,2 167,9	277 278	205,9	327 328	245,4	377	286,5
128	92,4	179	130,1	229	168,6	279	206,7 207,5	328 329	246,2	378	287,4
129	93,1	180	131,6	230	169,4	280	208,3	330	247,0 247,7	379 380	288,2 289,1
130	93,8	181	132,4	231	170,1	281	209,1	331	248,5	381	289.9
131	94,6	182	133,1	232	170,7	282	209,9	332	249,2	382	290.8
132	95,3	183	133,9	233	171,6	283	210,7	333	250,0	383	291,7
133	96,1	184	134,7	234	172,4	284	211,5	334	250,8	384	292,5
134	96,9	185	135,4	235	173,1	285	212,3	335	251,6	385	293,4
135	97,6	186	136,2	236	173,9	286	213,1	336	252,5	386	294,2
136 137	98,3	187	137,0	237	174,6	287	213,9	337	253,3	387	295,1
138	99,1 99,8	188 189	137,8 138,5	238 239	175,4 176,2	288 289	214,7	338	254,1	388	296,0
139	100,5	190	139,3	239 240	176,2	289 290	215,5 216,3	339 340	254,9	389	296,8
140	101,3	191	140,0	241	177,7	291	217,1	341	255,7	390 391	297,7
141	102.0	192	140,8	242	178,5	292	217,9	342	256,5 257,4	392	298,5 299,4
142	102,8	193	141,6	243	179,3	293	218,7	343	258,2	393	300,3
143	103,5	194	142,3	244	180,1	294	219,5	344	259,0	394	301,1
144	104,3	195	143,1	245	180,8	295	220,3	345	259,8	395	302,0
145	105,1	196	143,9	246	181,6	296	221,1	346	260,6	396	302,8
146	105,8	197	144,6	247	182,4	297	221,9	347	261,4	397	303,7
147	106.6	198	145,4	248	183,2	298	222,7	348	262,3	398	304,6
148 149	107,3 108,1	199 200	146,2	249	184,0	299	223,5	349	263,1	393	305,4
150	100,1	200	146,9	250	184,8	300	224,4	350	263,9	400	306,3

Tabelle VIII
zur Bestimmung der einzelnen Zuckerarten m
nach J. Kjeldahl (vergl. S.

					пасц о.	M) eiu	ти (у	agi. 6.
Kupfer	Dextrose	Lävulose	Invert- zucker	Galaktose	$\begin{array}{c} \text{Laktose} \\ \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \\ + \text{H}_2\text{O} \end{array}$	Maltose C ₁₉ H ₂₂ O ₁₁	Kupfer	Dextrose
$\mathbf{m}\mathbf{g}$	mg	mg	mg	mg	mg	mg	$\mathbf{m}\mathbf{g}$	mg
	•				15 ccm	Fehli	nø'sc	ne Lösu
	į.	ł	!		10 00111	1	-6 50. I	
5	2,2	2,6	2,5	2,5	3,4	3,7 4,5	53	25,2
6	2,7	3,1	3,0	3,0	4,1	4,5	54	25,7
7	3,1	3,6	3,5	3,5	4,7	5,2	55	26,2
8	3,5	4,1	4,0	4,0	5,4	6,0	56	26,8
9 10	4,0	4,6 5,2	2,0	4,5	6,0 6,7	6,7 7,5	57 58	27,3 27,8
11	4,4 4,9	5,7	5,1 5,6	5,0 5,6	7,4	8,2	59	28,4
12	5,4	6,2	6,1	6,1	8,1	9,0	60	28,9
12 13	5,8	6,7	6.5	6,6	8,8	9,7	61	29,4
14	6.3	7.2	7.0	7,1	9,5	10,5	62	29,9
15	6,7	7.8	7,5	7,6	10,2	11,2	63	30,5
16 17	7,2	8,3	8,0	8,1	10,8	12,0	64	31,0
17	7,7	8,8	8,5	8,7	11,5	12,8 13,5	65	31,6
18 19	8,1 8,6	9,4 9,9	9,0 9,5	9,2 9,7	12,2 12,9	14,3	66 67	32,1 32,7
20	9,0	10,4	10,0	10,2	13,6	15,1	68	33,2
21	9,5	10,9	10,5	10.7	14,3	15,8	69	33,8
22	9,9	11,5	11,0	10,7 11,3	15,0	16,6	70	34,3
	10,4	12.0	11,5	11,8	15,7	17,4	71	34,9
24	10,9	12,5	12,0	12,3	16,4	18,1	72	35,4
25	11,4	13,1	12,5	12.9	17,1	18,9	73	36,0
26 27	11,8 12,3	13,6 14,1	13,0 13,5	13,4 13,9	17,7 18,4	19,7 20,4	74 75	36,6 37,2
28	12,8	14,7	14,0	14,4	19,1	21,2	76	37,7
29	13,3	15.2	14,5	15.0	19,8	22,0	77	38,3
30	13,7 14,2	15.8	15,0	15,0 15,5	20,5	22.8	78	38,9
31	14,2	16.3	15.5	16.0	21,2	23,6	79	39,4
32	14,7	16,8	16,0	16,6	21,9	24,4	80	40,0
33	15,2	17,4	16,6	17,1	22,6 23,3	25,1 25,9	81 82	40,6 41,2
34 35	15,7 16,2	17,9 18,5	17,1 17,6	17,7 18,2	25,5 24,1	26,7	83	41,2
36	16,6	19,0	18,1	18,7	24,8	27,5	84	42,4
37	17,1	19,5	18,6	19,3	25,5	28,3	85	43,0
38	17,6	20,1	19,1	19.8	26.2	29.1	86	43.6
39	18,1	20,6	19,6	20,4	26,9	29,9	87	44,2
40	18,6	21,2	20,2	20,9	27,6	30,7	88	44,8
41 42	19,1	21,7 22,3	20,7 21,2	21,5 22,0	28,3 29,1	31,5 32,3	89 90	45,3 46,0
43	19,6 20,1	22,8	21,7	22,6	29,8	33,1	91	46,6
44	20,6	23,4	22,3	23,2	30,5	33,9	. 92	47,2
45	21,1	23,9	22.8	23,7	31,3	34,7	93	47.8
46	21.6	24,5	23.3	24,3	32,0	35,5	94	48,5
47	22,1	25,1	23,9	24,8	32,7	36,3	95	49,1
48	22,7	25,6	24,4	25,4	33,4	37,1	96	49,7
49 50	23,2 23,7	26,2 26,7	25,0 25,5	26,0 26,5	34,2 34,9	37,9 38,7	97 98	50,3 51,0
51	23,7 24,2	27,3	26,0	20,5 27,1	35,6	39,5	99	51,6
52	24,7	27,9	26,6	27,7	36,4	40,3	100	52,3
	,	,,			,-	1 '		•

Landwirtschaftliche Stoffe, 2. Auflage.

====	0			e e		-					a	1 - =	_
Kupfer	Dextrose	Lävulose	t a	Galaktose	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	Maltose C12H22O11	Kupfer	Dextrose	Lävulose	Invert- zucker	Galaktose	Laktose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ +- H ₂ O	Maltоне 112H22O1
Id I	xtr	Ę	Invert- zucker	ak	A B H	H H	Ē	xtr	<u> </u>	Invert- zucker	ak	A H.H.	# # E
×	De	بق	In Iz	Hal		3 5	K	De	يق	i ii ii	Hal	# S +	¥."
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg mg	mg	mg	mg
]		1		<u>'</u>	
101	52,9	56,8	55,1	58,2	74,3	82,2	61	27,5	30,6	29,3	30,6	41,3	47,6
102	53,6	57,4	55,8	58,9	75,2	83,2	62	28,0	31,1	29,8	31,2	42,0	48,4
103	54,2	58,1	56,4	59,6	76,0	84,1	63	28,4 28,9	31,6	30,3	31,7	42,7	49.2
104 105	54,9 55,5	58,7 59,3	57,1 57,7	60,3 61,0	76,8 77,7	85,0 85,9	64 65	29,4	32,1 32,6	30,8 31,3	32,2 32,7	43,4 44,1	50,0 50,8
106	56,2	59,9	58,3	61,7	78,5	86,8	66	29,9	33,2	31,8	33,3	44,8	51 ,6
107	56,9	60,6	59,0	62,4	79,3	87,7	67	30,3	33,7	32,3	33,8	45,5	52.4
108	57,6	61,2	59,7	63,1	80,1	88,6	68	30,8	34,2	32,8	34,3	46,2	53.2
109	58,2	61,9	60,3	63,7	81,0	89,5	69	31,3	34,7	33,3	34,8	46,9	54,0
110	58,9	62,5	61,0	64,4	81,8	90,4	70	31,8	35,2	33,8	35,4	47,6	54,8
111	59,6	63,1	61,6	65,2	82,7	91,4	71	32,2	35,8	34,3	35,9	48,3	55,6
112	60,3	63,8	62,3	65,9	83,5	92,3	72	32,7	36,3	34,8	36,4	49,0	56,4
113 114	61,0 61,7	64,4 65,0	63,0 63,6	66,6 67,4	84,4 85,2	93,2	73 74	33,2 33,7	36,8 37,4	35,3 35,8	36,9 37,5	49,7 50,4	57,3 58,1
115	62,4	65,7	64,3	68,1	86,1	95,1	75	34,2	37,9	36,3	38,0	51,1	58.9
116	63,1	66,3	65,0	68,8	86,9	96,1	76	34,6	38,4	36,8	38,5	51,8	59,7
117	63.8	67.0	65,7	69,5	87,8	97,0	77	35,1	38,9	37,3	39,1	52,5	60.5
118	64,6	67,7	66,4	70,3	88,6	97,9	78	35,6	- 39,5	37,8	39,6	53,2	61,3
119	65,3	68,3	67,1	71,0	89,5	98,9	79	36,1	40,0	38,3	40,1	53,9	62,1
120	66,0	69,0	67,8	71,7	90,3	99,8	80	36,6	40,5	38,8	40,7	54,6	63.0
121	66,8	69,6	68,5	72,5	91,2	100,8	81	37,1	41,1	39,4	41,2	55,3	63.8
122	67,5	70,3	69,2	73,3	92,1	101,7	82	37,5	41,6	39,9	41,7	56,0	64.6
123 124	68,3 69,0	70,9 71,6	69,9 70,6	74,0 74,8	93,0 93,9	102,7 103,6	83 84	38,0 38,5	42,1 42,7	40,4 40,9	42,3 42,8	56,8 57,5	65,4 66,2
124	05,0	11,0	10,0	14,0	00,0	100,0	85	39,0	43,2	41,4	43,3	58,2	67,1
	25	cem F	ehling'	sche Lè	isung.		86	39,5	43,8	41,9	43,9	58,9	67,9
125	69,8	72,3	71,3	75,6	94,8	104,6	87	40,0	44,3	42,4	44,4	59,6	68.7
126	70,6	72,9	72,0	76,3	95,6	105,5	88	40,5	44,8	42,9	44,9	60,4	69.5
127	71,3	73,6	72,7	77,1	96,5	106,5	89	40,9	45,4	43,4	45,5	61,1	70,3
128	72,1	74,3	73,5	77,9	97,4	107,4	90	41,4	45,9	43,9	46,0	61,8	71,2
129	72,9	74,9	74,2	78,7	98,3	108,4	91	41,9	46,2	44,4	46,6	62,5	72.0
	30	cem F	ehling's	che Lö	suno		92	42,4	47,0	45,0	47,1	63,2	72,8
40	17,8	19,8	19,1	19,8	26,7	30,9	93 94	42,9 43,4	47,5 48,1	45,5 46,0	47,7 48,2	64,0 64,7	73.6 74.5
41	18,2	20,3	19,5	20,4	27,4	31,7	95	43,9	48,6	46,5	48,7	65,4	75,3
42	18,7	20,8	20,0	20,9	28,1	32,5	96	44,4	49,1	47,0	49,3	66,1	76.1
43	19,1	21,3	20,5	21,4	28,8	33,3	97	44,9	49,7	47,6	49,8	66,8	76,9
44	19,6	21,8	21,0	21,9	29,5	34.1	98	45,4	50,2	48,1	50,4	67,6	77.8
45	20,1	22,4	21,5	22,4	30,2	34,9	99	45,9	50,8	48,6	50,9	68,3	78,6
46	20,5	22,9	22,0	22,9	30,8	35,6	100	46,4	51,3	49,1	51,5	69,0	79.4
47	21,0	23,4	22,5	23,4	31,5	36,4	101	46,9	51,9	49,7	52,0	69,7	80,3
48	21,5	23,9	23,0	23,9	32,2	37,2	102	47,4	52,4	50,2	52,6	70,5	81.1
49 50	21,9	24,4	23,4	24,4		38,0	103	47,9	53,0 52.5	50,7	53,1	71,2	81.9
50 51	22,4 22,8	24,9 25,4	23,9 24,4	25,0 25,5	33,6 34,3	38,8 39,6	104 105	48,4 48,9	53,5 54,1	51,2 51,8	53,7 54,2	72,0 72,7	82.5 83.6
52	23,3	25,4	24,9	26,0	35,0	40,4	106	49,4	54,6	52,3	54,2 54,8	73,4	84.4
53	23,8	26,5	25,4	26,5	35,7	41,2	107	49,9	55,2	52,8	55,3	74,2	85.2
54	24,2	27,0	25,9	27,0	36,4	42,0	108	50,4	55,7	53,3	55,9	74,9	86.1
55 ₁	24,7	27,5	26,4	27,5	37,1	42,8	109	50,9	56,3	53,9	56,4	75,7	86.9
56	25,2	28,0	26,9	28,1	37,8	43,6	110	51,4	56,8	54,4	57,0	76,4	87.7
57	25,6	28,5	27,3	28,6	38,5	44,4	111	51.9	57,4	54,9	57,5	77,1	88.t
58	26,1	-0,0	27,8	29,1	39,2	45,2	112	52,5	58,0	55,5	58,1	77,9	89,4
59	26,6	29,5	28,3	29,6	39,9	46,0	113	53,0	58,5	56,0		78,6	90,3 91.1
60 ,	27,0	30,1	28,8	30,1	40,6	46,8	114	53,5	59,1	56,6	59,2	79,4	51.1

$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$														
mg mg mg mg mg mg mg mg		36	še	ه د	se	9 C	se)11		မွ	se se	스 H	380	es Our	se)11
mg mg mg mg mg mg mg mg	મુ	tro	옑	ke	rto	H2C	150 E) btc	tro	읩	ert	kto	150 120 H2(Itos 22C
mg mg mg mg mg mg mg mg	Ę.	· cx	A	[ny	lal	A H	E H	K ay	ex	I A	ny Suc	[a]	4g H +	E H
115		A	Н	_ "	Ga	т ъ.	ີ່ບັ	_	Ω	Ä	_ ~		L 2,	ຼ້າ ວັ
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\mathbf{m}\mathbf{g}$	mg	$\mathbf{m}\mathbf{g}$	mg	$\mathbf{m}\mathbf{g}$	mg	$\mathbf{m}\mathbf{g}$	mg	mg	$\mathbf{m}\mathbf{g}$	mg	mg	mg	$\mathbf{m}\mathbf{g}$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$!				ł	ĺ			I	1	1		
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	115	54,0	59,6	57.1	59.8	80.1	91,9	169	83.1	90.9	87.3	91.3	121.4	138.7
$\begin{array}{c} 111 & 55, 5 \\ 61, 61, 60, 7 \\ 58, 7 \\ 61, 5 \\ 62, 61, 60, 7 \\ 63, 61, 60, 7 \\ 62, 61, 60, 7 \\ 62, 61, 60, 7 \\ 62, 61, 60, 7 \\ 62, 61, 60, 7 \\ 62, 61, 60, 7 \\ 62, 61, 60, 7 \\ 63, 60, 62, 60, 60, 60, 60, 60, 60, 60, 60, 60, 60$	116	54,5	60,2	57,6	60,3	80,8	92,8			91,5	87,9	91,9		
119 56,0 61,8 59,2 62,0 83,1 95,3 173 65,4 93,3 89,6 93,7 124,6 142,3 121 57,1 63,0 60,3 63,1 84,6 97,0 176 86,0 93,9 90,2 94,5 125,4 143,2 121 57,1 63,0 60,8 63,7 85,3 97,8 176 86,5 94,5 94,5 96,8 94,9 126,3 144,1 129 57,6 63,5 60,8 63,7 85,3 97,8 176 87,1 95,2 91,4 95,5 127,1 145,0 124 58,6 64,1 61,9 64,8 86,8 93,5 177, 187,7 95,8 92,0 96,2 127,9 145,9 124 58,6 64,6 61,9 64,8 86,8 93,5 100,4 179 88,8 97,6 93,2 97,4 129,5 147,7 128 59,2 65,2 62,5 65,4 87,6 100,4 179 88,8 97,6 93,2 97,4 129,5 147,7 128 59,7 66,8 63,5 66,5 89,1 101,2 1 181 90,0 98,3 94,4 98,6 131,1 149,5 128 60,7 66,9 64,1 67,1 89,8 103,0 182 90,6 98,9 95,0 99,3 131,9 150,4 129 61,2 67,5 64,6 67,7 69,8 131,1 149,5 129 61,2 67,5 64,6 67,7 69,8 131,1 104,7 184 91,8 100,1 96,2 100,5 133,5 152,2 131 62,3 68,6 65,7 68,8 92,1 105,5 185 92,4 100,8 96,9 101,1 134,4 153,1 132 62,8 69,2 66,3 69,4 92,8 92,1 105,5 185 92,4 100,8 96,9 101,1 134,4 153,1 132 62,8 69,2 66,7 68,8 92,1 105,5 185 92,4 100,8 96,9 101,1 134,4 153,1 134 63,9 70,3 67,4 70,6 94,3 108,1 148,8 94,1 102,7 98,7 103,8 138,1 148,6 64,9 70,9 93,6 69,9 10,7 3 187 93,5 102,0 98,1 102,4 186,0 156,8 136,6 64,4 70,9 67,9 71,1 95,9 109,8 190,9 13,9 10,2 4 186,0 156,8 136,6 64,4 70,9 67,9 71,1 95,9 109,8 190,9 13,9 10,2 4 186,0 156,8 136,6 64,4 70,9 67,9 71,1 95,1 109,0 189,9 17,1 105,8 100,5 104,9 139,2 156,6 69,6 72,9 97,4 111,6 192 98,5 106,2 101,1 105,5 140,1 136,6 14,6 14,6 14,6 14,6 14,6 14,6 14,6 1										92,1				140,5
120 56,6 62,4 59,8 62,6 83,8 96,1 174 86,0 93,9 90,2 94,3 126,4 114,2 122 57,6 63,5 60,8 63,7 85,3 97,8 176 87,1 95,2 91,4 95,5 127,1 145,0 123 58,1 64,1 61,4 64,3 86,1 98,7 177 87,7 95,8 92,0 96,2 127,9 145,0 124 58,6 64,6 61,9 64,8 86,8 99,5 178 88,3 96,4 92,6 96,8 128,7 146,8 125 59,7 65,8 63,0 66,0 88,3 101,3 180 89,4 97,6 93,8 98,0 180,3 148,6 127 60,2 66,9 64,1 67,1 89,8 103,0 182 99,5 99,3 93,4 94,6 131,1 149,5 128 60,7 66,9 64,6 67,7 90,6 103,8 183 91,2 99,5 99,9 31,131,9 150,4 129 61,2 67,5 64,6 67,7 90,6 103,8 183 91,2 99,5 99,9 31,131,9 150,4 130 61,8 68,0 66,2 68,3 91,3 104,7 184 18,8 100,4 96,2 100,5 133,5 152,2 131 62,3 68,6 65,7 68,5 92,1 105,5 185,9 92,4 100,8 96,9 101,1 134,4 153,1 132 62,8 69,2 66,9 67,0 93,6 103,4 108,1 108,9 101,4 97,5 101,8 135,2 154,4 133 63,4 69,8 66,9 70,0 93,6 100,4 186 93,0 101,4 97,5 101,8 135,2 154,4 134 63,9 70,3 67,4 70,6 94,3 108,1 188 94,1 102,7 98,7 103,0 138,6 156,7 136 64,9 71,5 68,5 71,7 95,9 109,8 199,9 95,9 99,9 104,3 138,4 157,6 136 64,9 71,5 68,5 71,7 95,9 109,8 199,9 103,3 199,9 104,3 138,4 157,6 136 64,9 77,5 67,6 77,7 97,7 11,9 11,9 11,4 193 194,9 100,5 104,9 104,9 139,9 104,8 104,9 137 66,6 73,2 70,7 74,0 98,9 113,3 194 97,7 106,4 102,3 106,8 117,7 161,5 138 66,0 73,2 70,7 74,0 98,9 113,3 194 97,7 106,4 102,3 106,8 117,7 161,5 139 66,6 73,2 70,7 74,0 98,9 113,3 194 97,1 106,4 106,4 106,4 106,4 140 67,1 73,7 70,7 74,0 98,9 113,5 109,9 100,4 109,9 104,3 138,4 157,6 140						82,3	94,5							
121 57,1 63,5 60,8 63,7 84,6 97,0 176 86,5 94,5 90,8 94,9 126,3 144,1 123 58,1 64,1 61,4 64,3 86,1 98,7 177 87,7 95,8 92,0 96,2 127,1 145,0 124 58,6 64,6 61,9 64,8 86,8 99,5 178 88,3 96,4 92,6 96,8 128,7 146,8 125 59,2 65,2 63,4 87,6 100,4 179 88,8 97,0 93,2 97,4 129,5 147,7 126 59,7 65,8 63,0 66,0 88,3 101,3 180,8 99,0 93,2 97,4 129,5 147,7 125 59,7 65,8 63,0 66,5 89,1 102,1 181 90,0 98,3 94,4 98,6 131,1 149,5 128 60,7 66,9 64,1 67,1 89,8 103,0 81,8 91,2 93,5 96,6 99,9 132,7 151,3 129 61,2 67,5 64,6 67,7 90,6 103,8 183 91,2 93,5 96,6 99,9 132,7 151,3 130 61,8 68,0 65,2 68,3 89,1 104,7 184 91,8 100,1 96,2 100,5 138,5 152,2 131 62,3 68,6 66,7 68,8 92,1 105,5 185 93,4 90,8 96,9 101,1 134,4 133,1 132 62,8 69,2 66,3 66,4 92,8 92,1 105,5 185 93,5 101,4 97,5 101,8 135,2 154,0 133 63,4 69,8 66,9 70,0 93,6 107,3 187 93,5 102,0 98,1 102,4 136,0 154,0 134 63,9 70,3 67,4 70,6 94,3 108,1 188 94,1 102,7 98,7 103,6 137,6 156,7 136 64,9 71,5 68,5 71,7 95,9 109,8 190 95,3 103,9 99,9 104,3 138,4 156,6 136 64,9 71,5 68,5 71,7 95,9 109,8 190 95,3 103,9 99,9 104,3 138,4 156,6 136 64,9 71,5 68,5 71,7 95,9 109,8 190 95,3 103,9 99,9 104,3 138,4 156,6 137 65,5 72,0 69,0 72,3 96,6 110,7 191,9 199,9 104,3 138,4 156,6 138 66,0 72,6 69,6 72,9 97,4 111,6 192 98,5 105,2 101,1 105,5 140,9 140,9 149 66,6 73,2 70,7 74,0 98,9 113,3 194 97,7 106,4 102,3 106,8 141,7 161,3 141 67,6 74,3 71,2 74,6 99,7 114,1 195 18,9 106,3 104,2 109,4 149,9 149,9 149 70,0 77,8			61,8		62,0	83,1						93,7	124,6	142,3
122 57,6 63,5 60,8 63,7 86,3 97,8 176 87,1 95,2 91,4 95,5 127,1 145,0 124 58,6 64,6 61,9 64,8 86,8 99,5 178 88,3 96,4 92,6 96,2 127,9 145,9 125 59,2 65,2 65,3 62,5 65,4 87,6 100,4 179 88,8 97,6 93,2 97,4 129,5 147,7 128 59,7 65,8 63,0 66,0 88,3 102,1 181 90,0 98,3 94,4 98,6 130,3 148,6 127 60,2 66,3 63,6 66,5 89,1 102,1 181 90,0 98,3 94,4 98,6 130,3 148,6 128 60,7 66,9 64,1 67,1 89,8 103,0 78,2 90,6 98,9 95,0 99,9 131,9 150,4 129 61,2 67,5 64,6 67,7 90,6 103,8 183 91,2 99,5 99,6 99,9 131,9 150,4 129 61,2 67,5 64,6 67,7 90,6 103,8 183 91,2 99,5 99,6 99,9 133,7 151,3 130 61,8 68,0 65,2 68,3 91,3 104,7 184 91,8 100,1 96,2 100,5 133,5 152,2 131 62,3 69,2 66,3 69,4 92,8 106,4 186 93,0 101,4 97,5 101,8 135,2 154,0 133 63,4 69,8 66,9 70,0 93,6 107,3 187 93,5 102,0 98,1 102,4 136,0 154,9 134 63,9 70,3 67,4 70,6 94,3 108,1 188 91,1 102,7 98,7 103,3 99,3 103,6 137,6 156,7 136 64,9 71,5 68,5 71,7 95,9 109,8 199 94,7 103,3 99,3 103,6 137,6 156,7 137 65,5 72,0 69,0 72,3 96,6 110,7 191 96,9 104,5 100,5 104,9 139,2 158,6 138 66,0 72,6 69,6 72,9 97,4 111,6 192 99,5 106,2 101,1 105,5 140,1 159,5 139 66,6 73,2 70,7 74,0 98,9 113,3 194 97,7 106,4 102,3 106,8 141,7 161,3 141 67,6 74,3 71,2 74,6 99,7 114,1 195 99,5 106,2 101,1 105,5 140,1 159,5 146 70,3 77,2 74,0 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 168,0 147 70,9 77,8 74,6 75,8 100,4 115,9 197,9 106,4 102,2 106,1 110,6 146,7 168,0 148 77,4 78,4 77,8 78,8 100,4 116,0 100,7 114,7 116,						83,8 94.6			86,0	95,9			120,4	
123 58,1 64,1 61,4 64,3 86,1 98,7 177 87,7 95,8 92,0 96,2 127,9 146,8 125 59,2 65,2 65,5 65,4 87,6 100,4 179 88,8 97,0 93,2 97,4 129,5 147,6 126 59,7 65,8 63,0 66,5 88,1 101,3 180 89,4 97,6 93,8 98,0 130,3 148,6 128 60,7 66,9 64,1 67,1 89,8 103,0 182 90,6 99,9 93,1 11,49,5 130 61,2 67,5 64,6 67,7 90,6 103,8 183 91,5 95,6 99,9 132,7 151,3 130 61,2 66,8 66,2 68,8 92,1 100,5 185 92,4 100,0 96,2 100,5 185 92,4 100,0 96,2 100,1 133,5 152,0 163,1 183<				60,5		95,0 95,3								
124 58,6 64,6 61,9 64,8 86,8 99,5 178 88,3 96,4 92,6 96,8 128,7 146,8 127 72,9 65,2 65,4 87,6 100,4 179 88,8 97,0 93,2 98,0 130,3 148,6 127 60,2 66,3 65,6 68,9 88,1 102,1 181 90,0 98,3 94,4 98,6 131,1 149,6 148,6 131,1 149,6 146,6 67,7 90,6 103,8 183 91,2 99,5 95,6 99,9 313,1 150,4 184,6 183,6 183,9 99,5 95,6 99,9 313,7 150,2 181,6 88,6 66,7 66,7 68,8 91,3 104,7 184 91,8 190,1 96,2 100,5 183,6 182,2 100,5 183,6 182,2 100,5 183,6 182,2 100,5 183,6 101,4 134,5 101,8 132,2 100,5 183,6				61.4									127,1	145,0
125 59,2 65,2 62,5 65,4 67,6 100,4 179 88,8 97,0 93,2 97,4 129,5 147,7 126 59,7 65,8 63,0 66,0 88,3 10,3 180 89,4 97,6 93,8 94,4 98,6 131,1 149,5 128 60,7 66,9 64,1 67,1 89,8 102,1 181 90,0 98,3 94,4 98,6 131,1 149,5 129 61,2 67,5 64,6 67,7 90,6 103,8 183 91,2 99,5 95,6 99,9 132,7 151,3 130 61,8 68,0 65,2 68,3 91,3 104,7 184 91,8 100,1 96,2 100,5 133,6 152,2 131 62,3 68,6 66,7 68,8 92,1 105,5 185 92,4 100,8 96,9 91,1 133,4 153,1 132 62,8 69,2 66,3 69,4 92,8 106,4 186 93,0 101,4 97,5 101,8 135,2 154,0 134 63,9 70,3 67,4 70,6 94,3 108,1 188 94,1 102,7 98,7 103,0 136,8 155,8 135 64,4 70,9 67,9 71,1 95,1 109,0 189 94,7 103,3 99,9 104,3 138,4 157,6 136 66,0 72,6 68,6 72,9 97,4 111,6 192 98,5 106,5 101,7 106,5 140,1 169,5 139 66,6 73,2 70,2 73,4 98,1 112,4 193 97,1 106,8 101,7 106,2 140,9 160,4 140 67,1 73,7 70,7 74,0 98,9 113,3 194 97,7 106,4 102,0 104,1 139,2 158,6 141 67,6 74,3 71,2 74,6 99,7 114,1 195 98,3 107,1 108,0 107,1 106,2 140,9 160,4 144 69,2 76,1 72,9 76,4 101,9 116,7 199 100,7 108,0 107,4 142,6 162,2 145 69,8 76,6 78,5 78,7 76,5 103,5 112,4 193 97,1 106,8 101,7 106,8 141,7 161,3 146 67,1 73,7 70,7 74,0 98,9 113,3 194,7 106,8 101,7 106,8 141,7 161,3 149 68,6 73,5 76,8 78,7 70,7 74,0 98,9 113,3 194,7 108,3 104,2 108,7 144,2 164,0 149 76,6 76,7 77,5 78,4 98,9 116,7 199 100,1 108,9 104,8 104,0 104,4 140 67,1 73,7 70,7 74,0 98,9 116,7 199 100,1 108,9 104,8 104,0 104,4 140 67,6 74,8 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5 74,5												96.8		146.8
126 59,7 65,8 63,0 66,0 88,3 101,3 180 89,4 97,6 93,8 98,0 130,3 148,6 128 60,7 66,9 64,1 67,1 89,8 103,0 182 90,6 98,9 95,0 99,3 131,9 150,4 129 61,2 67,5 64,6 67,7 90,6 103,8 183 91,2 99,5 95,6 99,9 132,7 151,3 130 61,8 68,0 66,2 68,3 91,3 104,7 184 91,8 100,1 96,2 100,5 133,5 152,2 131 62,3 68,6 65,7 68,8 92,1 105,5 185 92,4 100,8 96,9 101,1 134,4 153,1 133 63,4 69,8 66,9 70,0 93,6 107,3 187 93,5 102,0 98,1 102,4 136,0 154,9 133 63,4 69,8 66,9 70,0 93,6 107,3 187 93,5 102,0 98,1 102,4 136,0 154,9 134 63,9 70,3 67,4 70,6 94,3 108,1 188 94,1 102,7 98,7 103,0 136,8 155,8 135 64,4 70,9 67,9 71,1 95,1 109,8 190 94,7 103,3 99,9 104,3 138,4 157,6 137 65,5 72,0 69,0 72,3 96,6 110,7 191 96,9 104,5 104,9 139,2 158,6 138 66,6 72,9 70,4 99,9 113,3 194 97,7 106,8 106,8 141,7 161,3 141 67,6 74,3 71,2 74,6 99,7 114,1 195 98,3 107,1 103,6 107,4 142,6 162,2 144,6 164,6 144 67,6 73,5 76,9 104,7 115,0 196 98,9 107,1 103,6 107,4 143,4 163,1 144 67,6 74,3 71,2 74,6 99,7 114,1 195 98,3 107,1 103,6 107,4 143,4 163,1 144 67,6 74,3 71,2 74,6 99,7 114,1 195 98,3 107,1 103,6 107,4 143,4 163,1 144 67,6 74,3 71,2 74,6 99,7 114,1 195 98,3 107,1 103,6 107,4 143,4 163,1 144 67,6 74,3 71,2 74,6 99,7 114,1 195 98,9 107,7 103,6 107,4 143,4 163,1 144 67,6 74,3 74,2 74,6 77,5 103,5 118,5 200 104,8 104,9 104											93,2			147.7
127 60,2 66,3 63,5 66,5 89,1 102,1 181 90,0 98,3 94,4 98,6 131,1 149,5 128 60,7 66,9 64,1 67,1 89,8 103,0 182 90,6 98,9 95,0 99,3 131,9 150,4 130 61,8 68,0 65,2 68,3 91,3 104,7 184 91,8 100,1 96,2 100,5 133,5 152,2 131 62,3 68,6 65,7 68,8 92,1 105,5 185 92,4 100,8 96,9 101,1 134,4 153,1 132 62,8 69,2 66,3 69,4 92,8 106,4 186 93,0 101,4 97,5 101,8 135,2 154,0 134 68,9 70,3 67,4 70,6 94,3 108,1 188 94,1 102,7 98,7 103,0 136,8 155,8 135 64,4 70,9 67,9 71,1 95,9 109,0 189 94,7 103,3 99,3 103,6 137,6 156,7 137 65,5 72,0 69,0 72,3 96,6 110,7 191 96,5 104,5 100,5 104,9 139,2 158,6 138 66,0 72,6 69,6 72,9 97,4 11,6 192 96,5 105,2 104,9 139,2 158,6 138 66,0 72,6 69,6 72,9 97,4 11,6 192 96,5 105,2 101,1 105,5 140,1 159,5 139 66,6 73,2 70,2 73,4 98,1 112,4 193 97,1 105,8 101,7 106,2 140,9 160,4 140 67,1 73,7 70,7 74,6 99,7 114,1 195 98,3 107,1 105,8 101,7 106,8 141,7 161,3 141 67,6 74,3 71,2 74,6 99,7 114,1 195 98,3 107,1 103,0 107,4 142,6 162,2 142 68,2 74,9 71,8 76,9 102,7 117,6 199 100,7 103,6 108,1 143,4 163,1 144 69,2 76,1 72,9 76,4 101,9 16,7 199 100,7 103,6 108,1 143,4 163,1 144 69,2 76,1 72,9 76,4 101,9 116,7 199 100,7 106,8 101,7 106,8 141,7 161,3 145 69,8 76,6 73,5 76,9 102,7 117,6 199 100,7 103,6 104,9 145,0 165,9 147 70,9 77,8 74,6 73,5 101,2 113,3 201 102,0 103,8 104,1 100,0 145,9 165,9 148 70,9 77,8 74,6 73,5 76,9 105,7 117,5 199 100,7 103,6 106,1 110,6 146,7 166,5 148 70,9 77,8 74,6 73,5 76,9 102,7 117,6 199 100,7 103,6 106,7	126	59,7	65,8			88,3	101,3	180	89,4				130,3	148,6
129 61,2 67,5 64,6 67,7 90,6 103,8 183 91,2 99,5 99,9 133,7 151,3 130 61,8 68,6 65,7 68,8 92,1 105,5 185 92,4 100,8 96,9 101,1 134,4 153,1 132 62,8 69,2 66,3 70,0 93,6 107,3 187 93,5 102,0 98,1 101,4 134,4 136,0 154,9 134 63,9 70,3 67,4 70,6 94,3 108,1 188 94,1 102,7 98,1 103,0 136,6 156,6 136 64,9 71,5 68,5 71,7 95,9 109,8 190 95,3 103,9 99,9 104,3 138,4 157,6 137 65,5 72,0 69,0 72,3 96,6 110,7 191 96,9 104,3 138,4 157,6 139 66,6 73,2 70,2 73	127					89,1	102,1		90,0			98,6	131,1	
130 61,8 68,0 65,2 68,3 91,3 104,7 184 91,8 100,1 96,2 100,5 133,5 152,2 131 62,8 69,2 66,3 69,4 92,8 106,5 185 92,4 100,8 96,9 101,1 134,4 153,1 133 63,4 69,8 66,9 70,0 93,6 107,3 187 93,5 102,0 98,1 102,4 136,0 154,0 134 63,9 70,3 67,4 70,6 94,3 108,1 188 94,1 103,3 99,3 103,6 156,5 135 64,4 70,9 67,9 71,1 95,9 109,0 189 94,7 103,3 99,3 103,6 137,6 166,7 137 65,5 72,0 68,6 71,7 95,9 109,9 19,3 103,9 99,9 104,3 138,4 157,2 104,1 105,6 104,1 105,5 104,1									90,6			99,3	131,9	150,4
131 62,3 68,6 65,7 68,8 92,1 105,5 185 92,4 100,8 96,9 101,1 134,4 153,1 132 62,8 69,2 66,3 69,4 92,8 106,4 186 93,0 101,4 97,5 101,8 135,2 154,0 133 63,4 69,8 66,9 70,0 93,6 107,3 187 93,5 102,0 98,1 102,4 138,0 154,9 134 63,9 70,3 67,4 70,6 94,3 108,1 188 94,1 102,7 98,7 103,0 136,8 155,8 135,6 14,4 70,9 67,9 71,1 95,1 109,0 189 94,7 103,3 99,3 103,6 137,6 156,7 136 64,9 71,5 68,5 71,7 95,9 109,8 190 95,3 103,9 99,9 104,3 138,4 157,6 137 65,5 72,0 69,0 72,3 96,6 110,7 191 95,9 104,5 100,5 100,4 138,4 157,6 138 66,0 72,6 69,6 72,9 97,4 111,6 192 96,5 105,2 101,1 105,5 140,1 159,5 139 66,6 73,2 70,2 73,4 98,1 112,4 193 97,1 105,8 101,7 106,2 140,1 159,5 140 67,1 73,7 70,7 74,0 98,9 113,3 194 97,7 106,8 101,7 106,2 140,1 159,5 141 67,6 74,3 71,2 74,6 99,7 114,1 195 98,3 107,1 103,0 107,4 142,6 162,2 142 68,2 74,9 71,8 75,2 100,4 115,0 196 98,9 107,7 103,0 107,4 142,6 162,2 144 69,2 76,1 72,9 76,4 101,9 116,7 198 100,1 108,9 104,2 108,7 144,2 164,1 144 69,2 76,1 72,9 76,4 101,9 116,7 198 100,1 108,9 104,2 108,7 144,2 164,1 144 69,2 76,1 72,9 76,4 101,9 116,7 198 100,1 108,9 104,8 109,4 145,0 165,0 145 69,8 76,6 73,5 76,9 102,7 117,6 199 100,7 109,6 105,4 110,0 145,9 165,9 164 70,3 77,2 74,0 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 116,9 111,5 18,5 150,0 170,5 150 79,6 80,7 77,4 81,6 80,7 77,4 81,6 80,7 77,4 81,6 80,7 77,4 81,6 80,7 77,4 81,6 80,7 77,4 81,6 80,7 77,4 81,6 80,7 81,8 110,4 112,9 110,5 111,1 110,8 114,9 111,1 11					67,7				91,2			99,9	132,7	151,3
132 62,8 69,2 66,3 69,4 92,8 106,4 186 93,0 101,4 97,5 101,8 135,2 154,0 134 63,9 70,3 67,4 70,6 94,3 108,1 188 94,1 102,7 98,7 103,0 136,6 155,8 135 64,4 70,9 67,9 71,1 95,1 109,0 189 94,7 103,3 99,3 103,6 137,6 156,8 136 64,4 70,6 69,6 71,7 95,9 109,8 190 95,3 103,9 99,9 104,3 137,6 156,8 137 65,5 72,0 69,6 72,9 97,4 111,6 192 96,5 104,5 100,5 104,1 159,2 160,4 123,3 183,9 193,2 154,0 160,4 160,3 193,2 168,6 139,2 168,6 139,2 168,6 139,2 166,6 140,9 160,4 110,7				65,2		91,3						100,5		152,2
133 63,4 69,8 66,9 70,0 93,6 107,3 187 93,5 102,0 98,1 102,0 134,6 156,8 135 64,4 70,9 67,9 71,1 95,1 109,0 189 94,7 103,3 99,3 103,6 136,6 156,8 136 64,9 71,5 68,5 71,7 95,9 109,8 190 95,3 103,9 99,9 104,3 138,4 157,6 137 65,5 72,0 69,6 72,9 97,4 111,6 192 96,5 105,2 101,1 105,5 140,1 159,5 138 66,0 72,2 73,4 98,1 112,4 193 97,1 105,8 101,7 106,5 140,9 169,6 140 67,1 73,7 70,7 74,0 98,9 113,3 194 97,7 106,4 102,9 160,4 140,9 160,4 141 67,6 74,3 <	131					00.0							125.9	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	133					93.6								
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$									94.1					155.8
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$														156.7
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	136						109,8					104,3	138,4	157,6
139 66,6 73,2 70,2 73,4 98,1 112,4 193 97,1 105,8 101,7 106,2 140,9 160,4 140 67,1 73,7 70,7 74,0 98,9 113,3 194 97,7 106,4 102,3 106,8 141,7 161,3 141 67,6 74,3 71,2 74,6 99,7 114,1 195 98,3 107,7 103,6 108,1 143,4 163,2 142 68,2 74,9 71,8 75,2 100,4 115,0 196 98,9 107,7 103,6 108,1 143,4 163,1 144 69,2 76,1 72,9 76,4 101,9 116,7 198 100,1 108,9 104,8 109,4 145,0 165,9 146 70,3 77,2 74,0 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 78,1 104,2 119,3 201 102,0 110,8	137				72,3				95,9			104,9	139,2	158,6
140 67,1 73,7 70,7 74,0 98,9 113,3 194 97,7 106,4 102,3 106,8 141,7 161,3 141 67,6 74,3 71,2 74,6 99,7 114,1 195 98,3 107,7 103,6 108,1 143,4 162,2 142 68,2 74,9 71,8 75,2 100,4 115,0 196 98,9 107,7 103,6 108,1 143,4 163,1 143 68,7 75,5 72,4 75,8 101,2 115,9 197 99,5 108,3 104,2 108,7 144,2 164,0 145 69,8 76,6 73,5 76,9 102,7 117,6 199 100,7 109,6 105,4 110,0 145,9 165,0 146 70,3 77,2 74,0 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 78,1 105,0 120,2 102,6 110,3 111,3 <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>101,1</td> <td></td> <td>140,1</td> <td></td>											101,1		140,1	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			73,2										140,9	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			73,7			98,9			97,7	106,4			141,7	161,3
143 68,7 75,5 72,4 75,8 101,2 115,9 197 99,5 108,3 104,2 108,7 144,0 164,0 144 69,8 76,6 73,5 76,9 102,7 117,6 199 100,7 109,6 105,4 110,0 145,9 165,9 146 70,3 77,2 74,0 77,5 108,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 78,1 104,2 119,3 201 102,0 110,8 106,7 111,3 147,5 167,7 148 71,4 78,4 75,2 78,7 105,0 120,2 202 102,6 111,5 107,3 111,9 148,4 168,6 150 72,5 79,6 76,3 79,9 106,5 121,9 204 103,8 112,8 108,6 113,2 150,0 170,5 151 73,0<									98,5	107,1		107,4		
144 69,2 76,1 72,9 76,4 101,9 116,7 198 100,1 108,9 104,8 109,4 145,0 165,0 145 69,8 76,6 73,5 76,9 100,7 117,6 199 100,7 109,6 105,4 110,0 145,9 165,0 146 70,3 77,2 74,0 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 78,1 104,2 119,3 201 102,0 110,8 106,7 111,3 147,5 167,7 148 71,4 78,4 75,2 78,7 105,0 120,2 202 102,6 111,5 107,3 111,9 148,4 168,7 149 72,0 79,6 76,3 79,9 106,5 121,9 204 103,8 112,8 108,6 113,2 150,0 170,5 151 73,0 80,7<													144.9	
145 69,8 76,6 73,5 76,9 102,7 117,6 199 100,7 109,6 105,4 110,0 145,9 165,9 146 70,3 77,2 74,0 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 78,1 104,2 119,3 100,0 110,8 106,7 111,3 147,5 167,7 148 71,4 78,4 75,2 78,7 105,0 120,2 202 102,6 111,5 107,3 111,9 148,4 168,7 149 72,0 79,0 75,8 79,3 105,7 121,1 203 103,2 112,1 107,9 112,6 149,2 169,6 150 72,5 79,6 76,3 79,9 106,5 121,9 204 103,8 112,8 108,6 113,2 150,0 170,5 151 73,6 80,									100.1					165.0
146 70,3 77,2 74,0 77,5 103,5 118,5 200 101,4 110,2 106,1 110,6 146,7 166,8 147 70,9 77,8 74,6 78,1 104,2 119,3 201 102,0 110,8 106,7 111,3 147,5 167,7 148 71,4 78,4 75,2 78,7 105,0 120,2 202 102,6 111,5 107,3 111,9 148,4 168,7 149 72,0 79,0 75,8 79,3 105,7 121,1 203 103,2 112,1 107,9 112,6 149,2 169,6 150 72,5 79,6 76,3 79,9 106,5 121,9 204 103,8 112,8 108,6 113,2 150,0 170,5 151 73,0 80,2 76,9 80,5 107,3 122,8 205 104,4 113,4 109,2 113,9 150,9 171,5 152 73,6 80,7 77,4 81,1 108,1 123,7 206 105,0 114,4 10						102,7								
147 70,9 77,8 74,6 78,1 104,2 119,3 201 102,0 110,8 106,7 111,3 147,5 167,7 148 71,4 78,4 75,2 78,7 105,0 120,2 202 102,6 111,5 107,3 111,9 148,4 168,7 149 72,0 79,0 75,8 79,9 106,5 121,1 203 103,2 112,1 107,9 112,6 149,2 169,6 150 72,5 79,6 76,9 80,5 107,3 122,8 205 104,4 113,4 109,2 113,9 150,0 170,5 151 73,0 80,2 76,9 80,5 107,3 122,8 205 104,4 113,4 109,2 113,9 150,9 171,5 152 73,6 80,7 77,4 81,1 108,1 123,7 206 105,0 114,4 109,8 114,5 151,7 172,4 153 74,1 81,3 78,0 81,6 108,8 124,6 207 105,7 114,			77,2	74,0		103,5	118,5			110,2		110,6		
149 72,0 79,0 75,8 79,3 105,7 121,1 203 103,2 112,1 107,9 112,6 149,2 169,6 150 72,5 79,6 76,3 79,9 106,5 121,9 204 103,8 112,8 108,6 113,2 150,0 170,5 151 73,0 80,2 76,9 80,5 107,3 122,8 205 104,4 113,4 109,2 113,9 150,9 171,5 152 73,6 80,7 77,4 81,1 108,1 123,7 206 105,0 114,4 109,8 114,5 151,7 172,4 153 74,1 81,9 78,6 82,2 109,6 125,2 208 106,3 115,4 111,1 115,5 152,5 173,3 174,2 155 75,2 82,5 79,1 82,8 110,4 126,3 209 106,9 116,0 111,7 116,5 154,2 175,2 15		70,9		74,6			119,3		102,0	110,8		111,3	147,5	167,7
150 72,5 79,6 76,3 79,9 106,5 121,9 204 103,8 112,8 108,6 113,2 150,0 170,5 151 73,0 80,2 76,9 80,5 107,3 122,8 205 104,4 113,4 109,2 113,9 150,9 171,5 152 73,6 80,7 77,4 81,1 108,1 123,7 206 105,0 114,4 109,8 114,5 151,7 172,4 153 74,1 81,3 78,0 81,6 108,8 124,6 207 105,7 114,7 110,5 152,2 152,5 173,3 154 74,7 81,9 78,6 82,2 109,6 125,2 208 106,3 115,4 111,1 115,5 154,2 175,2 156 75,8 83,1 79,7 83,4 111,2 127,2 210 107,5 116,7 112,4 117,1 155,0 176,1 157 76,4		71,4		75,2										
151 73,0 80,2 76,9 80,5 107,3 122,8 205 104,4 113,4 109,2 113,9 150,9 171,5 152 73,6 80,7 77,4 81,1 108,1 123,7 206 105,0 114,4 109,8 114,5 151,7 172,4 153 74,1 81,3 78,0 81,6 108,8 124,6 207 105,7 114,7 110,5 115,2 152,5 173,3 154 74,7 81,9 78,6 82,2 109,6 125,2 208 106,3 115,4 111,1 115,8 153,3 174,2 155 75,2 82,5 79,1 82,8 110,4 126,3 209 106,9 116,0 111,7 116,5 154,2 175,2 156 75,8 83,1 79,7 83,4 112,0 122,1 210 107,5 116,7 112,4 117,1 155,0 176,1 157 76,4				75,8			121,1			112,1				
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		72,5	79,6 90.9	76.0			121,9			112,8				
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			80,2									1115,8		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			81.3		81.6	108.8				114.7				
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					82.2					115.4			153.3	174.2
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			82,5	79,1	82,8			209		116,0		116,5		175,2
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		75,8		79,7	83,4	111,2	127,2				112,4	117,1	155,0	176,1
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		76,4	83,7	80,3	84,0	112,0	128,1	211	108,2	117,3	113,0	117,8	155,9	177,0
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		76,9		80,9	84,6	112,7				118,0				
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				01,0	80,Z					118,6	114,3			178,9
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$														180.8
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		79.2												
164 80,3 87,9 84,4 88,2 117,5 134,3 218 112,6 121,9 117,5 122,4 161,8 183,6 165 80,8 88,5 84,9 88,8 118,3 135,2 219 113,3 122,5 118,2 123,1 162,7 184,6 166 81,4 89,1 85,5 89,4 119,0 136,0 220 113,9 123,2 118,8 123,8 163,5 185,5 167 82,0 89,7 86,1 90,0 119,8 136,9 221 114,5 123,9 119,5 124,4 164,4 186,5 168 82,5 90,3 86,7 90,7 120,6 137,8 222 115,2 124,6 120,2 125,1 165,2 187,4														
165 80,8 88,5 84,9 88,8 118,3 135,2 219 113,3 122,5 118,2 123,1 162,7 184,6 166 81,4 89,1 85,5 89,4 119,0 136,0 220 113,9 123,2 118,8 123,8 163,5 185,5 167 82,0 89,7 86,1 90,0 119,8 136,9 221 114,5 123,9 119,5 124,4 164,4 186,5 168 82,5 90,3 86,7 90,7 120,6 137,8 222 115,2 124,6 120,2 125,1 165,2 187,4											117,5			183,6
166 81,4 89,1 85,5 89,4 119,0 136,0 220 113,9 123,2 118,8 123,8 163,5 185,5 167 82,0 89,7 86,1 90,0 119,8 136,9 221 114,5 123,9 119,5 124,4 164,4 186,5 168 82,5 90,3 86,7 90,7 120,6 137,8 222 115,2 124,6 120,2 125,1 165,2 187,4			88,5							122,5	118,2	123,1		184,6
168 82,5 90,3 86,7 90,7 120,6 137,8 222 115,2 124,6 120,2 125,1 165,2 187,4	166				89,4						118,8	123,8		185,5
	168	82,5	9 0,3	86,7	90,7	120,6	137,8	222	115,2	124,6	120,2			107,4

	756	Tab. V	Ш. В	estimmu	ıng d. ein	nz. Zuc	kerart	en m. I	ehling's	scher Lö	sung n.	Kjeldahl	i.
Kupfer	Dextrose	Lävulose	Invert- zucker	Galaktose	Laktose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + H ₂ O	Maltose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Kupfer	Dextrose	Lävulose	Invert- zucker	Galaktose	Laktose $0.18 H_{22} O_{11} + H_{2} O_{11}$	Маlтоне С ₁₂ Н ₂₂ О ₁₁
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mģ
	mg 115,8 116,5 117,1 117,8 118,4 119,1 119,7 120,4 121,1 121,8 122,4 123,1 125,8 126,5 127,1 125,8 128,5 129,9 130,6 131,3 132,0 132,7 133,4 134,8 135,5 136,2 136,9 137,6 138,3 139,1 139,8	l	mg 120,8 121,5 122,1 122,8 123,4 124,4 124,8 125,5 126,1 126,8 127,5 128,2 128,9 139,2 130,9 131,6 132,2 132,9 133,6 134,3 135,7 136,4 137,1 137,8 139,9 140,6 141,4 142,8 143,5 144,9 145,6 146,3 147,1		mg 166,1 167,0 167,9 168,7 169,6 170,5 171,3 172,2 173,1 174,0 174,8 175,7 176,6 177,5 178,4 179,2 180,1 181,0 181,9 182,8 183,7 184,6 185,5 186,3 187,2 188,1 189,0 199,9 190,8 191,7 192,6 193,5 194,5 195,4 196,3 197,2 198,1 199,9	ĺ	112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150	mg 50,8 50,8 51,2 51,7 52,2 52,7 53,6 54,1 54,6 55,0 56,5 56,9 57,4 57,9 58,4 58,8 59,8 60,8 61,2 61,2 62,7 62,2 63,7 64,1 64,6 65,1 66,6 67,1 67,1 67,0 68,5 68,0	55,3 556,3 556,8 556,8 57,4 57,9 58,9 60,5 61,0 62,5 63,6 64,1 64,2 65,7 66,2 66,7 67,2 66,7 67,2 68,8 69,8 70,4 71,4 72,5 73,0 73,6 74,1 74,6 75,7	53,1 53,6 54,1 55,6 55,1 55,6 56,1 57,1 57,6 58,1 58,6 60,5 61,0 62,0 62,5 63,5 64,0 64,5 65,0 65,5 66,0 67,5 68,0 67,5 68,0 67,1 71,6 71,1 71,6 72,1 72,6	mg 55,7 56,2 57,57,58,8 59,8 59,8 59,8 60,9 61,4 62,4 62,4 62,5 64,5 65,6 66,6 66,2 67,7 68,7 70,9 71,4 71,9 72,4 73,5 74,0 74,6 75,6 76,2	80,2 80,9 81,7 82,4 83,1 83,9 84,6 85,4 86,1 86,8 87,6 88,3 90,5 91,3 92,0 92,8 93,5 91,3 92,0 95,7 96,5 97,2 97,9 97,9 97,9 97,9 100,9 101,7 105,4 106,9 107,7 108,4 106,2 107,7 108,4 109,2	mg 93.0 93.9 94.7 95.6 96.4 97.3 98.1 99.0 99.8 100.7 101.6 102.4 103.3 104.1 105.0 105.8 110.1 111.9 112.7 113.6 114.4 115.3 116.2 117.0 118.7 119.5 121.3 122.2 123.1 123.8 124.8 125.7 126.5
	50	ccm F	ehling	'sche L	ösung.		152 153	69,5 70,0	76,2 76,7	73,1 73,6	76,7 77,2	109,9 110,7	127.4 128,2
100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110	44,7 45,1 45,6 46,1 46,5 47,0 47,5 48,0 48,4 48,9 49,4	49,1 49,6 50,2 50,7 51,2 51,7 52,2 52,7 53,2 53,8 54,3	47,2 47,7 48,2 48,7 49,2 49,7 50,2 50,7 51,2 51,7 52,2 52,6		71,4 72,1 72,9 73,6 74,3 75,1 75,8 76,5 77,2 78,0 78,7	82,9 83,7 84,5 85,4 86,2 87,1 87,9 88,6 90,5 91,3 92,2	153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165	70,5 71,0 71,5 71,9 72,4 72,9 73,4 73,4 74,9 75,4 75,9	76,7 77,3 77,8 78,9 79,4 79,9 80,5 81,0 81,5 82,1 82,6 83,2	73,6 74,2 74,7 75,2 75,7 76,2 76,7 77,2 77,7 78,2 78,8 79,3	77,2 77,8 78,9 79,4 79,9 80,5 81,0 81,5 82,1 82,6 83,2 83,7	110,7 111,4 112,9 113,7 114,4 115,9 116,7 117,4 118,2 118,9 119,7	128,2 129,1 130,0 130,9 131,7 132,6 133,4 134,3 135,2 136,0 136,9 137,8

.	æ	န္	1 H	86	Laktose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ +: H ₂ O	9g _T	H	ge 2e	ş.	1 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14	Sc	§ ₹-	=
Kupfer	Dextrose	Lävulose	Invert- zucker	Galaktose	Laktose 12 H22 0, +: H20	Maltose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Kupfer	Dextrose	Lävulose	Invert- zucker	Galaktose	Laktose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + H ₂ O	Maltose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
<u>.</u>	€K	a.	II C	la]	걸표되	選 型。	l E	e X	HA.	nv nc	lal	Ag H	le H
	Ä	Ä	7	<u>5</u>	H 2, ,	ت 🔫	<u> </u>	Ă	Ē.	I	Ga	J O	Z 2
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
				<u> </u>			<u> </u>	<u> </u>				 	
166	76,4	83,7	80,1	84,2	120,4	139,5	220	103,9	113,5	109,0	114,2	161,5	187,2
167	76,9	84,2	80,8	84,8	121,2	140,4	221	104,4	114,0	109,5	114,8	162,3	188,1
168	77,4	84,8	81,4	85,3	121,9	141,3	222	105,0	114,6	110,1	115,3	163,1	189,0
169	77,9	85,3	81,9	85,9	122,7	1,42,1	223	105,5	115,2	110,6	115,9	163,8	189,9
170	78,4	85,9	82,4	86,4	123,4	143,0	224	106,0	115,7	111,1	116,5	164,6	190,8
171 172	78,9	86,4	82,9	87,0	124,2	143,9 144,8	225 226	106,6	116,3 116,9	111,7	117,0	165,4 166,2	191,7
173	79,4	86,9 87,5	83,4	87,5 88,0	124,9 125,7	145,6	227	107,1 107,6	117,5	112,3 112,8	117,6	167,0	192,6 193,5
174	80,4	88,0	84,0 84,5	88,6	126,4	146,5	228	108,1	118,0	113,3	118,2 118,7	167,7	194,4
175	80,9	88,6	85,0	89,1	127,2	147,4	229	108,7	118,6	113,9	119,3	168,5	195,3
176	81,4	89,1	85,5	89,7	127,9	148,3	230	109,2	119,2	114,5	119,9	169,3	196,2
177	81,9	89,6	86,0	90,2	128,7	149,2	231	109,7	119,7	115,0	120,5	170,1	197,1
178	82,4	90,2	86,6	90,8	129,4	150,0	232	110,3	120,3	115,6	121,0	170,9	198,0
179	82,9	90,7	87,1	91,3	130,2	150,9	233	110,8	120,9	116,1	121,6	171,6	198,9
180	83,4	91,3	87,6	91,9	130,9	151,8	234	111,3	121,4	116,6	122,2	172,4	199,8
181	83,9	91,8	88,1	92,4	131,7	152,7	235	111,9	122,0	117,2	122,8	173,2	200,7
182	84,4	92,4	88,7	93,0	132,4	153,5	236	112,4	122,6	117,8	123,3	174,0	201,6
183	84,9	92,9	89,2	93,5	133,2	154,4	237	112,9	123,2	118,3	123,9	174,8	202,5
184	85,4	93,5	89,7	94,1	133,9	155,3	238	113,5	123,7	118,9	124,5	175,5	203,4
185	85,9	94,0	90,2	94,6	134,7	156,2	239	114,0	124,3	119,4	125,1	176,3	204,3
186	86,4	94,6	90,8	95,2	135,5	157,1	240	114,5	124,9	120,0	125,7	177,1	205,2
187	86,9	95,1	91,3	95,7	136,2	157,9	241	115,1	125,4	120,5	126,2	177,9	206,1
188	87,4	95,7	91,8	96,3	137,0	158,8	242	115,6	126,0	121,1	126,8	178,7	207,0
189	87,9	96,2	92,3	96,8	137,7	159,7	243	116,2	126,6	121,7	127,4	179,4	207,9
190	88,4	96,8	92,9	97,4	138,5	160,6	244	116,7	127,2	122,2	128,0	180,2	208,8
191	88,9	97,3	93,4	97,9	139,3	161,5	245	117,2	127,8	122,8	128,6	181,0	209,7
192	89,4	97,9	93,9	98,5	140,0	162,3	246	117,8	128,3	123,3	129,1	181,8	210,6
193	90,0	98,4	94,5	99,0	140,8	163,2	247	118,3	128,9	123,9	129,7	182,6	211,5
194	90,5	99,0	95,0	99,6	141,5	164,1	248	118,9	129,5	124,5	130,3	183,3	212,4
195 196	91,0	99,5	95,5	100,2	142,3	165,0	249	119,4	130,1	125,0	130,9	184,1	213,4 214,3
197	91,5 92,0	100,1	96,1	100,7	143,1	165,9	250 251	119,9 120,5	130,7 131,3	125,6 126,2	131,5 132,1	184,9 185,7	215,2
198	92,5	100,6 101,2	96,6 97,1	101,3 101,8	143,8 144,6	166,8 167,6	252	121,0	131,8	126,2	132,1	186,5	216,1
199	93,0	101,7	97,6	102,4	145,3	168,5	253	121,6	132,4	127,3	133,2	187,2	217,0
200	93,5	102,3	98,2	102,9	146,1	169,4	254	122,1	133,0	127,8	133,8	188,0	217,9
201	94,1	102,8	98,7	103,5	146,9	170,3	255	122,7	133,6	128,4	134,4	188,8	218,8
202	94,6	103,4	99,3	104,1	147,6	171,2	256	123,2	134,2	129,0	135.0	189,6	219,7
203	95,1	103,9	99,8	104,6	148,4	172,1	257	123,8	134,7	129,5	135,6	190,4	220,6
204	95,6	104,5	100,3	105.2	149,2	173,0	258	124,3	135,3	130,1	136,2	191,1	221,5
205	96,1	105,0	100,8	105,7	150,0	173,8	259	124,9	135,9	130,7	136,8	191,9	222,4
206	96,6	105,6	101,4	106,3	150,7	174,7	260	125,4	136,5	131,2	137,4	192,7	223,3
207	97,2	106,2	102,0	106,9	151,5	175,6	261	126,0	137,1	131,8	138,0	193,5	224,3
208	97,7	106,7	102,5	107,4	152,3	176,5	262	126,5	137,7	132,4	138,6	194,3	225,2
209	98,2	107,3	103,0	108,0	153,0	177,4	263	127,1	138,3	133,0	139,1	195,1	226,1
210	98,7	107,9	103,6	108,5	153,8	178,3	264	127,6	138,8	133,5	139,7	195,9	227,0
211	99,2	108,4	104,1	109,1	154,6	179,2	265	128,2	139,4	134,1	140,3	196,7	227,9
212	99,7	109,0	104,6	109,2	155,3	180,1	266	128,7	140,0	134,6	140,9	197,4	228,8
213	100,3	109,5	105,2	110,2	156,1	181,0	267	129,3	140,6	135,2	141,5	198,2	229,7
214	100,8	110,1	105,7	110,8	156,9	181,9	268	129,9	141,2	135,8	142,1	199,0	230,7
215	101,3	110,7	106,3	111,4	157,7	182,8	269	130,4	141,8	136,4	142,7 143,3	199,8 200,6	231,6 232,5
216 217	101,8	111,2	106,8	111,9	158,4	183,6	270 271	131,0 131,5	142,4	137,0 137,5	143,5	200,6	233,4
218	102,4 102,9	111,8	107,4 107,9	112,5	159,2 160,0	184,5 185,4		132,1	143,0 143,6	138,1	144,5	202,2	234,3
219		1190	107,9	113,1	160,7	186,3					145,1		235,2
-10	,2	1,0	1 100,%	110,0	100,1	100,0		, 100,0		200,	,-	, _00,0	,,_

ы !	ခွ	se	الواد	se	e	э <mark>(</mark> 1) 2c	eg :	<u> </u>	9	Laktose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ +- H ₂ O	g _=
Kupfer	Dextrose	Lävulose	Invert- zucker	Galaktose	Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	Maltose C12H22O11	Kupfer	Dextrose	Lävulose	Invert- zucker	Galaktose	Laktose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ +- H ₂ O	Multone ClaHs2O11
Ē	X	×	24 [5]	 	海湖中	alt,	n	Ţ,	n.	E Z	- *	목표	± ±
:4	Ã	E .	I Z	<u> </u>	្អាក្	X	×	; Ă,		ī	्रह	. ∄ .5°⊤	Z .5
333.CF	,		370.65	1			mæ	!!		mer	-		-
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg .	mg
	!								,	!	! 		
274	133,2	144,8	139,3	145,7	203,8	236,2	328	164,6	177,9	171,5	179,1	247,4	286.5
275	133,8	145,4	139,9	146,3	204,6	237,1	329	165,2	178,5	172,1	179,7	248,2	287,5
276	134,3	146,0	140,4	146,9	205,4	238,0	330	165,8	179,1	172,7	180,3	249,0	288.4
277	134,9	146,6	141,0	147,5	206,2	238,9	331	166,4	179,8	173,4	181,0	249,8	289,4
278	135,5	147,1	141,6	148,1	207,0	239,8	332	167,0	180,4	174,0	181,6	250,6	290,3
279	136,0		142,1	148,7	207,8	240,8	333	167,6	181,0	174,6	182,3	251, 5	291,3
280	136,6		142,7	149,3	208,6	241,7	334	168,2	181,7	175,2	182,9	252,3	292.2
281	137,2	148,9	143,3	149,9		242,6	335	168,9	182,3	175,9	183,5	253 ,1	293,2
282	137,7	149,5	143,9	150,5	210,2	243,5	336	169,5	182,9	176,5	184,2	253,9	294.1
283	138,3	150,1	144,5	151,1	211,0	244,5	337	170,1	183,6	177,1	184,8	254,7	295,1
284	138,9	150,7	145,1	151,7	211,8	245,4	338	170,7	184,2	177,7	185,5	255,6	296.0
285	139,4		145,6	152,4	212,6	246,3	339	171,3	184,8	178,3	186,1	256,4	297,0
286	140,0	151,9	146,2	153,0	213,4	247,2	340	171,9	185,5	179,0	186,8	257,2	297.9
287	140,6	152,5	146,8	153,6	214,2	248,2	341	172,5	186,1	179,6	187,4	258,0	298,9
288		153,1	147,4	154,2	215.0	249,1	342	173,2	186,7	180,2	188,1	258,8	299.8
289	141,7	153,7	148,0	154,8		250,0	343	173,8	187,4	180,9	188,7	259,7	300.8
290	142,3	154,3	148,6	155,4	216,6	251,0		174,4	188,0	181,5	189,4	260,5	301.7
291	142,9	154,9	149,2	156,0		251,9	345	175,0	188,7	182,1	190,0	261,3	302,7
292	143,4	155,6	149,8	156,6	218,2	252,8	346	175,6	189,3	182,7	190,7	262,1	303.6
293	144,0	156,2		157.2	219,0	253,7	347	176,3	190,0	183,4	191,3	262,9	304.6
294	144,6	156,8		157,8	219,8	254,7	348	176,9	190,6	184,0	192,0	263,8	305.5
295	145,1	157,4		158,5	220,6	255,6	349	177,5	191,3	184,7	192,6	264,6	306.5
296	145,7	158,0		159,1	221,4	256,5	350	178,1	191,9	185,3	193,3	265,4	307,5
297	146,3	158,6	152,7	159,7	222,2	257,5	351	178,7	192,6	185,9	193,9	266.2	308,4
298	146,9	159,2	153,3	160,3	223,0	258,4			193,2		194,6	267,1	309.4 310.3
299	147,5	159,8	153,9	160,9	223,8	259,3	353		193,8	1 20.,0	195,2	267,9	311.3
300 301	148,0	160,4	154,5	161,5	224,6	260,2	354	180,6		187,8	195,9	268,7	312.2
302	148,6	161,0	155,1	162,2	225,4	261,2	355	181,3	195,1	188,5 189,1	196,5	269,6	313.2
303	149,2	161,7 162,3	155,7 156,3	162,8 163,4	226,2 227,0	262,1 263,0	356 357	181,9 182,5	195,8 196,4	189,7	197,2 197,9	270,4 271,2	314.2
304	150,4	162,9	156,9		227,8	264,0	358	183,2	196,4	190,4	198,5	271,2 272,0	315,1
305		163,5	150,5	164,0	228,7	264,9	359	183,8	197,7	191,0	199,2	272.9	316,1
306	151,5		157,5	164,6 165,3	229,5	265,8	360	184,4	198,4	191,7	199,8	273,7	317.0
307	152,1	164,8	158,7	165,9	230,3	266,8	361	185,1	199,0	192,3	200,5	274.5	318.0
308	152,7	165,4		166,5	231,1	267,7	362	185,7	199,7	193,0	201.2	275,4	319.0
309	153,3	166,0	159,9	167,1	231,9	268,6	363	186,3	200,4	193,6	201,8	276,2	319.9
310	153,9	166,6	160,5		232,7	269,6	364	187,0	201,0	194,3	202,5		320.9
311	154,5		161,1	168,4	233,5	270,5	365	187,6	201,7	194,9	203,2		321.9
312	155,1	167,8	161,7	169,0	234,3	271,5	366	188,3	202,4	195,6	203,8		322.8
313	155,6		162,3		235,1	272,4	367	188,9	203,0	196,2	204,5	279,6	323,8
314	156.2		162,9	170,2	235,9	273,3	368	189,5		196,9	205,2		324.8
315	156,8		163,5		236,8	274,3	369	190,2		197,5	205,8		
316	157,4				237.6	275,2	370	190,8	205,0		206,5		326.7
317				172,1	238,4	276,2	371	191,5		198,9	207,2	282.9	327.7
318		171,6	165.4	172,7	239,2	277,1	372	192,1	206,3	199,5	207,9		328.6
319				173,4		278,0	373	192,8	207,0	200,2	208,5	284,6	329.6
320				174,0		279,0		193,4		200,8	209,2		330,6
321	160,4	'	167,2			279,9	375	194,1	208,3	201,5	209,9		331.5
322						280,9		194,7	209,0	202,1	210,6		332,5
323			168,4			281,8		195,4	209,7	202,8	211,2		333.5
324						282,7		196,0			211,9		
325	162,8	176,0	169,7	177,2	244,9	283,7	379		211,0	204,1	212,6		335.4
	$^{-1}163,4$	176,6	170,3	177,8	245,7	284,6		197,3		204,8	213,3		336.4
327	164,0			178,4	246,5	285,6			212,3	205,4	213,9		

Kupfer	Dextrose	Lävulose	Invert- zucker	Galaktose	Laktose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + H ₂ O	Maltose C ₁₂ H ₂₂ ()
mg	mg	mg	mg	mg	, mg	mg
				1		
382	198,7	213,0	206,1	214,6	292,2	338,3
383	199,3	213,7	206,8	215,3	293,1	339,3
384 385	200,0 200,6	214,4	207,5	216,0	293,9 294,8	340,3 341,3
386	200,6	215,1 215,7	208,1 208,8	216,7 217,4	294,8 295,6	342,3
387	202,0	216,4	209,5	218,1	296,5	343,2
388	202,6	217,1	210,1	218,7	297,3	344,2
389	203,3	217,8	210,8	219,4	298,2	345,2
390	204,0	218,5	211,5	220,1	299,0	346.2
391	204,6	219,2	212,2	220,8	299,9	347,2
392	205,3	219,8	212,8	221,5	300,7	348,1
393	206,0	220,5	213,5	222,2	301,6	349,1
394	206,7	221,2	214,2	222,9	302,4	350,1
395	207,3	221,9	214,9	223,6	303,3	351,1
396	208,0	222,6	215,6	224,3	304,1	352,1
397	208,7	223,3	216,3	225,0	305,0	353,0
398	209,4	223,9	216,9	225,7	305,8	354,0
399	210,0	224,6	217,6	226,4	306,7	355,0
400	210,7 211,4	225,3	218,3	227,1	307,5	356,0
401 402	211,4 212,1	226,0 226,7	219,0 219,7	227, 8 228,5	308,4 309,3	357,0 358,0
402 403	212,1	227,4	220,4	229,2	310.1	358,9
404		228,1	221,1	229,9	310,9	359,9
405	214,1	228,8	221,7	230,6	311,8	360,9
406	214.8	229,5	222.4	231.3	312,6	361,9
407	215,5	230,2	223,1	232,0	313,5	362,9
408	216,2	230,9	223,8	232,7	314,3	363,9
409	216,9	231,6	224,5	233,4	315,2	364,9
410	217,6	232,3	225,2	234,1	316,0	365,9
411	218,3	233,0	225,9	234,8	316,9	366,8
412	219,0	233,7	226,6	235,5	317,7	367,8
413	219,7	234,4	227,3	236,3	318,6	368,8
414	220,4	235,1	228,0	237,0	319,4	369,8
415	221,1	235,8	228,7	237,7	320,3	370,8
416	221,8	236,5	229,4	238,4	321,2	371,8
417 418	222,5 223,2	237,2 237,9	230,1 230,8	239,1 239,8	322,0 322,9	372,8 373,8
410 419	223,2	238,6	231,5	239,6 240,5	323,7	374,8
420	223,5 224,6	239,4	232,3	240,5 241,2	324,6	375,8
421	225 ,3	240,1	233,3	242,0	325,5	376,8
422	226,0	240,8	233,7	242,7	326,3	377.8
423	226,8	241,5	234,4	243,4	327,2	378,8
424	227,5	242.2	235.1	244,1	328.1	379,8
495	998 9	243,0	235,9	244,9	329,0	380,8
426	22 8,9	243,7	236,6	245,6	: 329, 8	381,8
427	229,6	244,4	237,3	246,3	330,7	382,8
42 8	23 0,3	245,1	238,0	247,1	331,6	383,8
429	231,1	245,9	238,8	247,8	332,4	384,8
430	231,8	246,6	239,5	248,5	333,3	385,8
431		247,3	240,2	249,3	334,2	386,8
432	233,2	248,0	240,9	250,0	335,1	387,8
433	234,0	248,7	241,6	250,8	335,9	388,8
434	234,7	249,5	242,4	251,5	336,8	389,9



Tabelle IX.

1. Korrektionstabelle der Laktodensimeter-

											==	_	==		
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Grade der Milchprobe (Laktodensimèter). 4 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	12,9 13,9 14,9 15,9 17,8 18,7 19,6 20,6 21,5 22,4 22,3 24,3 25,2 226,1 27,0 28,8 29,7 30,6 31,5 32,4	12,9 13,9 14,9 15,9 16,9 17,8 18,7 19,6 20,6 21,5 22,4 23,3 24,3 25,3 26,2 27,1 28,9 29,8 30,7 31,6 32,5	12,9 13,9 14,9 15,9 16,9 17,8 18.7 20,7 21,5 22,5 23,4 24,4 26,3 27,2 28,1 29,9 30,8 31,7 32,6	20,7 21,7 22,6 23,5	14,0 15,0 16,0 17,0 17,9 18,8 19,7 20,7 21,7 22,7 23,6	13,1 14,1 15,1 16,1 17,1 18,0 19,8 20,8 21,8 22,8 23,7 24,7 25,7 26,6 27,5 29,3 30,3 31,2 32,1 33,0	13,1 14,1 15,1 16,1 17,1 18,1 19,0 20,9 21,9 22,9 22,8 24,8 25,8 26,7 27,6 28,5 30,4 31,3 32,2 33,1	13,1 14,1 15,1 16,1 17,1 18,1 19,0 20,0 21,0 22,0 23,9 24,9 25,9 26,8 27,7 28,6 30,5 31,4 32,3 33,2	13,2 14,2 15,2 16,2 17,2 19,1 20,1 21,1 22,1 23,1 24,0 26,0 26,9 27,8 28,7 30,6 31,6 32,5 33,4	13,3 14,3 15,3 16,3 17,3 19,2 20,2 21,2 22,2 23,2 24,2 25,1 27,0 27,9 28,8 30,8 31,8 32,7 33,6	13,4 14,4 15,4 16,4 17,4 19,3 20,3 21,3 22,3 23,3 24,2 25,2 26,2 27,1 28,1 30,0 31,0 32,9 33,8		13,6 14,6 15,6 16,6 17,6 19,5 20,5 21,5 22,5 24,5 25,5 26,5 27,4 28,4 29,4 31,4 32,4 33,3 34,2	13,7 14,7 15,7 16,7 17,7 19,6 20,6 21,6 22,6 23,6 24,6 25,6 26,6 27,6 28,6 30,6 31,6 32,6 33,5 34,4	13,8 14,8 15,8 16,8 17,8 19,8 20,8 21,8 22,8 24,8 25,8 26,8 27,8 28,8 30,8 31,8 32,8 33,8

2. Korrektionstabelle der Laktodensimeter Wärmegrade

														armeg	race
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Grade der Milchprobe (Laktodensimèter). 6 8 8 2 8 8 8 8 8 8 8 5 5 5 5 5 5 6 6 8	17,2 18,2 19,2 20,2 21,1 22,9 23,8 24,8 25,8 26,8 27,7 30,7 31,7 32,6 33,5 34,4 35,3 36,2 37,1 38,0	17,2 18,2 19,2 20,2 21,1 22,9 23,8 24,8 25,8 27,7 30,7 31,7 32,5 34,4 35,4 36,2 38,1	17,2 18,2 19,2 20,2 21,1 22,0 23,8 24,8 25,8 26,8 27,8 28,7 29,7 30,7 31,7 32,6 33,5 34,5 35,5 36,3 37,3 38,2	17,2 18,2 19,2 20,2 21,2 22,9 23,8 24,8 25,8 26,8 27,8 28,7 30,7 31,7 32,7 33,6 34,6 35,6 36,5 37,4 38,3	17,2 18,2 19,2 20,2 21,1 23,9 25,9 25,9 27,8 29,8 30,8 31,8 33,7 35,7 36,5 37,5 38,4	17,3 18,3 19,3 20,3 21,3 22,2 23,1 24,0 25,0 26,0 28,9 30,9 31,9 32,8 34,8 35,8 36,6 36,6 38,5	17,3 18,3 19,3 20,3 21,3 22,3 23,2 24,1 25,1 27,1 28,1 29,0 31,0 32,9 33,8 34,8 35,8 36,8 37,7 38,6	17,3 18,3 19,3 20,3 21,3 22,3 23,2 24,1 25,1 27,1 28,1 29,0 30,0 31,0 32,0 33,9 34,9 36,9 36,9 37,8 38,7	17,8 18,3 19,3 20,3 22,3 22,3 23,2 24,1 25,1 26,1 27,1 28,1 30,1 31,1 33,1 34,0 35,0 36,0 37,9 38,8	17,4 18,4 19,4 20,4 21,4 23,3 24,2 25,2 26,2 27,2 28,2 30,2 31,2 32,1 35,1 36,1 38,0 38,9	17,5 18,5 19,5 20,5 21,5 22,5 23,4 24,3 26,3 26,3 27,3 28,3 30,3 31,3 32,3 32,3 34,2 35,2 36,2 37,2 38,2 38,2	17,6 18,6 19,6 20,6 21,6 22,6 23,5 24,4 25,4 26,4 27,4 28,4 30,4 31,4 33,4 34,3 35,3 36,3 37,3 38,3 39,2	17,7 18,7 19,7 20,7 21,7 22,7 23,6 24,5 25,5 26,5 27,5 30,5 31,5 32,5 34,4 35,4 35,4 37,4 38,4 39,4	17,8 18,8 19,8 20,8 21,8 22,8 23,7 24,6 25,6 29,6 31,6 31,6 31,6 31,6 31,6 31,6 31,6 31	17,9 18,9 19,9 20,9 21,9 23,9 24,8 25,8 26,8 31,8 31,8 31,8 31,8 31,8 31,8 31,8 31

grade für ganze (nicht abgerahmte) Milch. der Milch.

Tabelle IX.

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24	14,1 15,1 16,1 17,1 18,1 19,1 20,1 21,2 22,2 23,2 24,2	14,2 15,2 16,3 17,3 18,3 19,3 20,3 21,4 22,4 23,4 24,4	14,4 15,4 16,5 17,5 18,5 19,5 20,5 21,6 22,6 23,6 24,6	14,6 15,6 16,7 17,7 18,7 19,7 20,7 21,8 22,8 23,8 24,8	14,8 15,8 16,9 17,9 18,9 20,9 22,0 23,0 24,0 25,0	22,2 23,2 24,2 25,2	20,3 21,3 22,4 23,4 24,4 25,4	19,5 20,5 21,5 22,6 23,6 24,6 25,6	15,6 16,6 17,7 18,7 19,7 20,7 21,7 22,8 23,8 24,8 25,8	15,8 16,8 17,9 18,9 20,9 21,9 23,0 24,1 25,1 26,1	16,0 17,0 18,1 19,1 20,1 21,1 22,1 23,2 24,3 25,3 26,3	16,2 17,2 18,3 19,3 20,3 21,3 22,3 23,4 24,5 26,5	16,4 17,4 18,5 19,5 20,5 21,5 22,5 23,6 24,7 25,7	16,6 17,6 18,7 19,7 20,7 21,7 22,7 23,8 24,9 26,0 27,0	16,8 17,8 18,9 20,0 21,0 22,0 23,0 24,1 25,2 26,3 27,3
25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35	25,2 26,2 27,2 28,2 29,2 30,2 31,2 32,2 33,2 34,2 35,2	25,4 26,4 27,4 28,4 29,4 30,4 31,4 32,4 33,4 34,4 35,4	25,6 26,6 27,6 28,6 29,6 30,6 31,7 32,7 33,7 34,7 35,7	25,8 26,9 27,9 28,9 29,9 30,9 32,0 33,0 34,0 35,0 36,0	26,0 27,1 28,2 29,2 30,2 31,2 32,3 33,3 34,3 35,3 36,3	26,2 27,3 28,4 29,4 30,4 31,4 32,5 33,6 34,6 35,6	26,4 27,5 28,6 29,6 30,6 31,6 32,7 33,8 34,9 35,9 36,9	26,6 27,7 28,8 29,9 30,9 31,9 33,0 34,1 35,2 36,2 37,2	26,8 27,9 29,0 30,1 31,2 32,2 33,3 34,4 35,5 36,5 37,5	27,1 28,2 29,3 30,4 31,5 32,5 33,6 34,7 35,8 36,8 37,8	27,3 28,4 29,5 30,6 31,7 32,7 33,8 34,9 36,0 37,1 38,1	27,5 28,6 29,7 30,8 31,9 33,0 34,1 35,2 36,3 37,4 38,4	27,7 28,9 30,0 31,1 32,2 33,3 34,4 35,5 36,6 37,7 38,7	28,0 29,2 30,3 31,4 32,5 33,6 34,7 35,8 36,9 38,0 39,1	28,3 29,5 30,6 31,7 32,8 33,9 35,1 36,2 37,3 38,4 39,5

grade für abgerahmte Milch. der Milch.

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
18	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7
19	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7
20	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7
21	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7
22	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23.1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7
23	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8	23,9	24,1	24.3	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7
24	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1	25.3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7
25	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7
26	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,0	27,2	27,4	27,6	27,8	28,0	28,2	28,4	28,6	28,8
27	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
28	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	31,0
29	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31.7	32,0
30	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	32,7	33,0
31	31,2	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1
32	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1	34,3	34,5	34,7	35,0	35,2
33	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,6	34,9	35,2	35,4	35,6	35,8	36,1	36,3
34	34,2	34,4	34,6	34,8	35,0	35,2	35,4	35,6	35,9	36,2	36,4	36,7	36,9	37,2	37,4
35	35,2	35,4	35,6	35,8	36,0	36,2	36,4	36,6	36,9	37,2	37,4	37,7	38,0	38,3	38,5
36	36,2	36,4	36,6	36,9	37,1	37.3	37,5	37,7	38,0	38,3	38,5	38,8	39,1	39,4	39,7
37	37,2	37,4	37,6	37,9	38,2	38,4	38,6	38,8	39,1	39,4	39,6	39,9	40,2	40,5	40.8
38	38,2	38,4	38,6	38,9	39,2	39,4	39,7	39,9	40,2	40,5	40,7	41,0	41,3	41,6	41,9
39	39,2	39,4	39,6	39,9	40,2	40,4	40,7	41,0	41,3	41,6	41,8	42,1	42.4	42,7	43,0
40	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2		41,7	42,0	42,3	42,6	42,9	43,2	43,5	43,8	44,1
40	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2	41,4	41,7	42,0	42,3	42,6	42,9	43,2	43,5	43,8	

Tabelle X.

Angebend den Fettgehalt der ganzen Milch in Gewichts-Prozenten nach dem specifischen Gewicht der Ätherfettlösung bei 17,5° nach Soxhlet.

Specifisches Fett fisches Gewicht Ge										
43,0	fisches	Fett	fisches	Fett	fisches	Fett	fisches	Fett	· fisches	Fett
43,0 2,07 47,7 2,61 52,3 3,16 56,9 3,74 61,5 4,39 43,1 2,08 47,8 2,62 52,4 3,17 57,0 3,75 61,6 4,40 43,2 2,09 47,9 2,63 52,5 3,18 57,1 3,76 61,7 4,42 43,3 2,10 48,0 2,64 65,6 52,7 3,21 57,2 3,78 61,8 4,44 43,4 2,11 48,1 2,66 52,7 3,21 57,3 3,80 61,9 4,46 43,5 2,12 48,2 2,67 52,8 3,22 57,4 3,81 62,0 4,47 43,6 2,13 48,3 2,68 52,9 3,23 57,6 3,82 62,1 4,48 43,7 2,14 48,4 2,70 53,0 3,25 57,6 3,84 62,2 4,50 43,8 2,16 48,5 2,71 58,1 3,26 57,6 3,84 62,2 4,50 43,8 2,16 48,5 2,71 58,1 3,26 57,7 3,85 62,3 4,53 44,0 2,18 48,7 2,73 58,3 3,28 57,9 3,88 62,5 4,53 44,0 2,18 48,7 2,73 58,3 3,28 57,9 3,88 62,5 4,53 44,1 2,19 48,8 2,74 53,4 3,29 58,0 3,90 62,6 4,56 44,2 2,20 48,9 2,75 53,5 3,30 58,1 3,91 62,7 4,58 44,3 2,22 49,0 2,76 53,6 3,31 58,2 3,92 62,8 4,56 44,4 2,23 49,1 2,77 58,7 3,33 58,3 3,93 62,9 4,61 44,4 2,23 49,1 2,77 58,7 3,33 58,3 3,93 62,9 4,61 44,6 2,25 49,3 2,79 55,9 3,35 58,5 3,96 63,0 4,63 44,8 2,25 49,3 2,79 55,9 3,35 58,5 3,96 63,0 4,63 44,8 2,26 49,4 2,80 54,0 3,37 58,6 3,98 63,2 4,66 44,7 2,26 49,4 2,80 54,0 3,37 58,6 3,98 63,2 4,66 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,39 58,6 3,9 63,0 4,63 44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,88 58,7 3,99 63,3 4,64 44,9 2,28 49,9 2,76 55,9 3,35 58,6 3,98 63,2 4,66 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,39 58,8 4,01 63,4 4,69 45,1 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,70 45,1 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,70 45,1 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,06 63,8 4,75 45,4 2,34 50,1 2,90 54,7 3,46 59,3 4,07 63,9 4,77 45,5 2,35 50,2 2,91 56,9 3,86 59,8 4,16 64,4 4,86 46,0 2,40 50,7 2,97 55,9 3,86 60,6 4,22 64,2 65,1 4,99 46,6 2,40 50,7 2,97 55,9 3,86 60,6 4,22 65,1 4,99 46,6 2,47 51,3 3,04 56,9 3,66 60,6 4,28 65,2 4,89 46,6 2,47 51,3 3,04 56,9 3,66 60,6 4,28 65,2 4,99 46,6 2,46 51,2 3,09 56,5 3,66 60,6 4,28 65,2 4,99 46,6 2,49 50,1 2,99 56,9 3,86 59,8 4,16 64,4 4,86 46,2 2,43 50,9 2,99 55,5 3,66 60,1 4,19 64,7 4,99 46,6 2,40 50,7 2,97 55,3 3,60 60,6 4,22 65,1 4,97 46,6 2,40 50,7 2,97 55,3 3,66 60,6 4,22 65,1 4,97 46,6 2,40 50,7 2,97 55,3 3,66 60,6 4,22 65,1 4,99 46,6 2,47 51,1 3,00 56,6 3,66 3,71 60	Gewichi	A.	(Tewicht	0.1	Gewicht	0,	Gewicht	0.1	Gewicht	01
43,1 2,08 47,8 2,62 52,4 3,17 57,0 3,76 61,7 4,40 43,3 2,10 48,0 2,64 52,6 3,20 57,2 3,78 61,7 4,42 43,4 2,11 48,1 2,66 52,7 3,21 57,3 3,80 61,9 4,44 43,6 2,13 48,3 2,68 52,9 3,23 57,5 3,82 62,1 4,48 43,7 2,14 48,4 2,70 53,0 3,25 57,6 3,82 62,1 4,48 43,7 2,14 48,6 2,271 53,1 3,26 57,7 3,85 62,2 4,50 43,9 2,17 48,6 2,72 53,2 3,27 57,8 3,87 62,4 4,52 44,1 2,19 48,8 2,74 53,4 3,29 58,0 3,90 62,6 62,5 4,56 44,2 2,20 48,9 2,75 53,5 3,30 58,1 3,91 62,7 4,58 44,2 2,2		V/0		υί		10		10	!	⁰ /0
43,1 2,08 47,8 2,62 52,4 3,17 57,0 3,76 61,7 4,40 43,3 2,10 48,0 2,64 52,6 3,20 57,2 3,78 61,7 4,42 43,4 2,11 48,1 2,66 52,7 3,21 57,3 3,80 61,9 4,44 43,6 2,13 48,3 2,68 52,9 3,23 57,5 3,82 62,1 4,48 43,7 2,14 48,4 2,70 53,0 3,25 57,6 3,82 62,1 4,48 43,7 2,14 48,6 2,271 53,1 3,26 57,7 3,85 62,2 4,50 43,9 2,17 48,6 2,72 53,2 3,27 57,8 3,87 62,4 4,52 44,1 2,19 48,8 2,74 53,4 3,29 58,0 3,90 62,6 62,5 4,56 44,2 2,20 48,9 2,75 53,5 3,30 58,1 3,91 62,7 4,58 44,2 2,2										
43,1 2,08 47,8 2,62 52,4 3,17 57,0 3,76 61,7 4,40 43,3 2,10 48,0 2,64 52,6 3,20 57,2 3,78 61,7 4,42 43,4 2,11 48,1 2,66 52,7 3,21 57,3 3,80 61,9 4,44 43,6 2,13 48,3 2,68 52,9 3,23 57,5 3,82 62,1 4,48 43,7 2,14 48,4 2,70 53,0 3,25 57,6 3,82 62,1 4,48 43,7 2,14 48,6 2,271 53,1 3,26 57,7 3,85 62,2 4,50 43,9 2,17 48,6 2,72 53,2 3,27 57,8 3,87 62,4 4,52 44,1 2,19 48,8 2,74 53,4 3,29 58,0 3,90 62,6 62,5 4,56 44,2 2,20 48,9 2,75 53,5 3,30 58,1 3,91 62,7 4,58 44,2 2,2	43.0	2.07	47.7	2,61	52,3	3,16	56,9	3,74	61,5	4,39
43,3 2,10 48,0 2,64 52,6 52,7 3,21 57,3 3,80 61,8 4,44 43,4 2,11 48,1 2,66 52,7 3,21 57,3 3,80 61,9 4,46 43,5 2,12 48,2 2,67 52,8 3,22 57,4 3,81 62,0 4,47 43,6 2,13 48,3 2,68 52,9 3,23 57,5 3,82 62,1 4,48 43,7 2,14 48,4 2,70 53,0 3,25 57,5 3,82 62,1 4,48 43,7 2,14 48,6 2,72 53,2 3,27 57,8 3,85 62,3 4,52 43,9 2,17 48,6 2,72 53,2 3,27 57,8 3,87 62,4 4,53 44,0 2,18 48,7 2,73 53,3 3,28 57,9 3,88 62,5 4,55 44,1 2,19 48,8 2,74 53,4 3,29 56,0 3,90 62,6 4,56 44,2 2,20 48,9 2,75 53,5 3,0 58,1 3,91 62,7 4,58 44,4 2,23 49,0 2,76 53,6 3,31 58,2 3,92 62,8 4,61 44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3,83 58,3 3,93 62,9 4,61 44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3,83 58,3 3,93 62,9 4,61 44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3,83 58,3 3,93 62,9 4,61 44,5 2,24 49,2 2,78 53,8 3,34 58,4 3,95 63,0 4,63 44,6 2,25 49,3 2,79 53,9 3,35 58,5 3,96 63,1 4,64 44,7 2,26 49,4 2,80 54,0 3,37 58,6 3,98 63,2 4,66 44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,86 58,7 3,99 63,3 4,67 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,99 68,8 4,01 63,4 4,69 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,99 68,8 4,01 63,4 4,69 44,9 2,80 54,0 3,37 58,6 3,98 63,2 4,66 44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,86 58,7 3,99 63,3 4,67 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,99 58,8 4,01 63,4 4,69 45,0 2,30 49,7 2,84 54,3 3,40 58,9 4,02 63,5 4,70 45,1 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,70 45,1 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,70 45,5 2,35 50,2 2,91 54,8 3,47 59,4 4,09 64,0 63,8 4,75 45,5 2,36 50,2 2,91 54,8 3,47 59,4 4,09 64,0 63,7 4,73 45,5 2,36 50,2 2,91 54,8 3,47 59,4 4,09 64,0 64,7 4,84 45,9 2,39 50,6 2,94 55,1 3,51 59,7 4,14 64,3 4,84 45,9 2,39 50,6 2,94 55,1 3,51 59,7 4,14 64,3 4,84 46,2 2,43 50,1 2,90 55,7 3,66 60,1 4,19 64,7 4,80 46,8 2,50 51,5 3,00 56,3 3,69 60,4 4,22 65,6 5,05 4,99 46,8 2,46 51,2 3,03 55,8 3,60 60,4 4,28 65,9 4,99 46,6 2,44 51,0 3,00 55,6 3,67 60,9 4,20 64,8 4,82 46,8 2,44 51,0 3,00 55,6 3,67 60,9 4,20 64,8 4,82 46,8 2,44 51,0 3,00 55,6 3,67 60,2 4,20 64,8 4,82 46,8 2,44 51,0 3,00 55,6 3,67 60,8 4,29 65,4 4,88 46,2 2,43 50,9 2,99 55,5 3,66 60,6 4,26 65,2 4,98 46,8 2,50 51,5 3,06 56,2 3,66 60,6 4,26 65,2 4,98 46,8 2,50 51,5 3,06 56,2 3,66 60	43.1	2,08	47,8			3,17	57,0	3,75	61,6	4,40
43,4 2,11 48,1 2,66 52,7 3,21 57,4 3,81 62,0 4,47 43,6 2,13 48,3 2,68 52,9 3,23 57,5 3,82 62,1 4,48 43,7 2,14 48,4 2,70 53,0 3,26 67,6 3,84 62,2 4,50 43,8 2,16 48,5 2,71 53,1 3,26 67,7 3,86 62,3 4,52 44,0 2,18 48,7 2,73 53,3 3,28 57,9 3,88 62,5 4,53 44,1 2,19 48,8 2,74 53,4 3,29 58,0 3,90 62,6 4,56 44,2 2,20 48,9 2,75 53,6 3,31 58,1 3,91 62,7 4,58 44,3 2,22 49,0 2,76 53,6 3,31 58,2 3,92 62,8 4,59 44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3	43,2		47,9			3,18	57,1			
43,6 2,13 48,3 2,68 52,9 3,23 57,6 3,82 62,1 4,48 43,7 2,14 48,4 2,70 53,0 3,25 57,6 3,84 62,2 4,50 43,8 2,16 48,5 2,71 53,1 3,26 57,7 3,86 62,3 4,52 44,0 2,18 48,7 2,73 53,3 3,27 57,8 3,87 62,4 4,53 44,0 2,18 48,7 2,73 53,3 3,28 57,9 3,88 62,5 4,55 44,1 2,19 48,8 2,74 53,4 3,29 58,0 3,90 62,6 4,56 4,42 2,20 48,9 2,75 53,5 3,30 58,1 3,91 62,7 4,58 44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3,33 58,3 3,92 62,8 4,59 44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3,33 58,3 3,92 62,8 4,59 44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3,33 58,3 3,93 62,9 4,61 44,6 2,25 49,3 2,79 53,9 3,36 58,5 3,96 63,1 4,64 44,7 2,26 49,4 2,80 54,0 3,37 58,6 3,96 63,1 4,64 44,9 2,28 49,6 2,83 54,0 3,37 58,6 3,98 63,2 4,66 44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,38 58,7 3,99 63,3 4,66 44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,38 58,7 3,99 63,3 4,66 44,8 2,28 49,6 2,83 54,2 3,99 58,8 4,01 63,4 4,67 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,99 58,8 4,01 63,4 4,67 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,99 58,8 4,01 63,4 4,67 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,99 58,8 4,01 63,4 4,67 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,99 58,8 4,01 63,4 4,67 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,99 58,8 4,01 63,4 4,67 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,99 58,8 4,01 63,4 4,69 4,61 45,0 2,30 49,7 2,84 54,5 3,34 58,4 40,1 63,4 4,69 4,61 45,0 2,30 49,7 2,84 54,5 3,38 58,7 3,99 63,3 4,67 45,1 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,71 45,2 2,32 49,9 2,87 54,5 3,43 59,5 4,00 63,8 4,75 45,4 2,34 50,1 2,90 54,7 3,46 59,3 4,09 64,0 4,79 45,6 2,36 50,3 2,92 54,9 3,88 59,5 4,11 64,1 4,80 45,7 2,37 50,4 2,93 55,0 3,49 59,6 4,12 64,2 4,82 45,8 2,38 50,5 2,94 55,1 3,51 59,7 4,14 64,3 4,84 45,9 2,39 50,6 2,96 55,2 3,52 59,8 4,15 64,4 4,82 4,84 4,84 4,9 2,43 50,9 2,99 55,5 3,56 60,1 4,19 64,7 4,90 46,6 2,47 51,3 3,01 55,7 3,59 60,3 4,21 64,9 4,93 46,5 2,36 50,5 2,94 55,1 3,50 50,3 4,21 64,9 4,99 4,90 64,0 4,79 4,86 64,6 2,47 51,3 3,01 55,7 3,59 60,3 4,21 64,9 4,99 4,00 64,0 4,79 4,86 66,0 2,40 50,7 2,97 55,3 3,66 60,6 4,26 65,2 4,86 65,9 4,99 4,99 64,0 4,99 64,0 4,99 64,0 4,79 64,0 4,79 64,0 4,79 64,0 4,79 64,0 4,79 64,0 4,79 64,0 4,79 64,0 4,79 64,0 4,79 64,0 4,79 64,0 4,79 64,0 4,79 64,0 4,79 64,0 4,79 64,0 4,79 64				2,64		3,20	57,2			
43,6 2,13 48,3 2,68 52,9 3,23 57,6 3,82 62,1 4,48 43,8 2,16 48,5 2,71 53,1 3,26 57,7 3,85 62,3 4,52 43,9 2,17 48,6 2,72 53,2 3,27 57,8 3,87 62,4 4,53 44,0 2,18 48,7 2,73 53,3 3,28 57,9 3,88 62,5 4,55 44,1 2,19 48,8 2,74 53,4 3,29 58,0 3,90 62,6 4,56 44,2 2,20 48,9 2,76 53,6 3,31 58,2 3,92 62,8 4,59 44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3,33 58,3 3,93 62,9 4,61 44,5 2,24 49,2 2,78 53,8 3,34 58,3 3,93 62,9 4,61 44,6 2,25 49,3 2,79 53,9 3,36 58,5 3,96 63,0 4,63 44,6 2,26 49,4				2,66		3,21	57,3			
43,7 2,14 48,4 2,70 53,0 3,26 57,6 3,84 62,2 4,50 43,8 2,16 48,5 2,71 53,1 3,26 57,7 3,85 62,4 4,52 44,0 2,18 48,7 2,73 53,3 3,28 57,9 3,88 62,5 4,56 44,1 2,19 48,8 2,74 53,4 3,29 58,0 3,90 62,6 4,56 44,2 2,20 48,9 2,76 53,5 3,30 58,1 3,91 62,7 4,56 44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3,33 58,3 3,93 62,9 4,61 44,6 2,25 49,3 2,79 53,8 3,34 58,4 3,95 63,0 4,63 44,6 2,25 49,3 2,79 53,9 3,36 58,5 3,96 63,1 4,61 44,6 2,25 49,3 2,79 53,9 3	43,5			2,67					62,0	
43,8 2,16 48,5 2,71 53,1 3,26 57,7 3,85 62,3 4,53 43,9 2,17 48,6 2,72 53,2 3,27 57,8 3,87 62,4 4,53 44,0 2,18 48,7 2,73 53,3 3,28 57,9 3,88 62,5 4,55 44,1 2,19 48,8 2,76 53,5 3,30 58,1 3,91 62,7 4,58 44,2 2,20 48,9 2,75 53,6 3,31 58,2 3,92 62,8 4,59 44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3,33 58,3 3,93 62,9 4,61 44,6 2,24 49,2 2,78 53,8 3,34 58,4 3,95 63,0 4,63 44,6 2,22 49,3 2,79 53,9 3,35 58,5 3,98 63,2 4,66 44,7 2,26 49,4 2,80 54,0 3			48,3	2,68		3,23			62,1	
43,9 2,17 48,6 2,72 53,2 3,27 57,8 3,87 62,4 4,53 44,0 2,18 48,7 2,73 53,3 3,28 57,9 3,88 62,5 4,56 44,1 2,19 48,8 2,74 53,4 3,29 58,0 3,90 62,6 4,56 44,2 2,20 48,9 2,75 53,6 3,31 58,2 3,92 62,8 4,59 44,4 2,23 49,0 2,76 53,6 3,31 58,2 3,92 62,8 4,59 44,5 2,24 49,2 2,78 53,8 3,34 58,4 3,95 62,9 4,61 44,6 2,25 49,3 2,79 53,9 3,36 58,5 3,96 63,1 4,64 44,7 2,26 49,4 2,80 54,0 3,37 58,6 3,98 63,2 4,66 44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,38 58,7 3,99 63,3 4,67 44,8 2,27 49,5				2,70		2 96			69.2	4,50
44,0 2,18 48,7 2,73 53,3 3,28 57,9 3,88 62,5 4,55 44,1 2,19 48,8 2,74 53,4 3,29 58,0 3,90 62,6 4,56 44,2 2,20 48,9 2,76 53,6 3,31 58,2 3,92 62,8 4,59 44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3,33 58,3 3,93 62,9 4,61 44,6 2,25 49,3 2,79 53,9 3,36 58,5 3,96 63,1 4,64 44,7 2,26 49,4 2,80 54,0 3,37 58,6 3,98 63,2 4,66 44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,38 58,7 3,99 63,3 4,66 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,39 58,8 4,01 63,3 4,67 44,9 2,28 49,9 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 4,70 45,1 2,31 49,8 2,86				2,71						4,52
44,1 2,19 48,8 2,74 53,4 3,29 58,0 3,90 62,6 4,56 44,2 2,20 48,9 2,75 53,5 3,30 58,1 3,91 62,7 4,58 44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3,33 58,3 3,93 62,9 4,61 44,5 2,24 49,2 2,78 53,8 3,34 58,4 3,95 63,0 4,63 44,6 2,25 49,3 2,79 53,9 3,35 58,5 3,96 63,1 4,64 44,7 2,26 49,4 2,80 54,0 3,37 58,6 3,98 63,2 4,66 44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,38 58,7 3,99 63,3 4,67 45,0 2,30 49,7 2,84 54,3 3,40 58,9 4,02 63,5 4,70 45,1 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,71 45,2 2,32 49,9				2.73		3 28				4.55
44,2 2,20 48,9 2,75 53,5 53,5 3,30 58,1 3,91 62,7 4,58 44,4 2,22 49,0 2,76 53,6 3,31 58,2 3,92 62,8 4,59 44,5 2,24 49,2 2,78 53,8 3,34 58,4 3,95 63,0 4,63 44,6 2,25 49,3 2,79 53,9 3,35 58,5 3,96 63,1 4,63 44,7 2,26 49,4 2,80 54,0 3,37 58,6 3,98 63,2 4,66 44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,39 58,8 3,98 63,2 4,66 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,39 58,8 4,01 63,4 4,69 45,0 2,30 49,7 2,84 54,3 3,40 58,9 4,02 63,6 4,71 45,2 2,32 49,9 2,87 54,5 3,43 59,1 4,04 63,7 4,73 45,3 2,32			48.8	2.74		3.29	58.0			
44,3 2,22 49,0 2,76 53,6 3,31 58,2 3,92 62,8 4,59 44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3,33 58,3 3,93 62,9 4,61 44,6 2,25 49,3 2,79 53,9 3,36 58,5 3,96 63,1 4,64 44,7 2,26 49,4 2,80 54,0 3,37 58,6 3,98 63,2 4,66 44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,38 58,7 3,99 63,3 4,67 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,39 58,8 4,01 63,4 4,67 44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,38 58,7 3,99 63,5 4,67 44,9 2,32 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,70 45,1 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,70 45,1 2,32 2,32		2.20	48.9	2.75		3.30	58.1		62.7	
44,4 2,23 49,1 2,77 53,7 3,33 58,3 3,95 63,0 4,61 44,5 2,24 49,2 2,78 53,8 3,34 58,4 3,95 63,0 4,63 44,6 2,26 49,4 2,80 54,0 3,37 58,6 3,98 63,2 4,66 44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,38 58,7 3,99 63,3 4,67 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,39 58,8 4,01 63,4 4,69 45,0 2,30 49,7 2,84 54,3 3,40 58,9 4,02 63,5 4,70 45,1 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,71 45,2 2,32 49,9 2,87 54,5 3,43 59,1 4,04 63,7 4,73 45,4 2,34 50,1 2,90 54,7 3,46 59,3 4,07 63,9 4,77 45,5 2,36 50,2	44,3	2,22		2,76	53,6	3,31	58,2	3,92	62,8	4,59
44,6 2,25 49,3 2,79 53,9 3,35 58,5 3,96 63,1 4,64 44,7 2,26 49,4 2,80 54,0 3,37 58,6 3,98 63,2 4,66 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,39 56,8 4,01 63,4 4,69 45,0 2,30 49,7 2,84 54,3 3,40 58,9 4,02 63,5 4,70 45,1 2,31 49,8 2,87 54,5 3,43 59,1 4,04 63,7 4,73 45,2 2,32 49,9 2,87 54,5 3,43 59,1 4,06 63,8 4,75 45,4 2,34 50,1 2,90 54,7 3,46 59,3 4,07 63,9 4,77 45,5 2,35 50,2 2,90 54,7 3,48 59,3 4,07 63,9 4,77 45,4 2,34 50,1 2,90 54,7 3,46 59,3 4,07 63,9 4,77 45,5 2,35 50,2		2.23		2.77	53,7	3.33			62,9	4,61
44,7 2,26 49,4 2,80 54,0 3,37 58,6 3,98 63,2 4,66 44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,38 58,7 3,99 63,3 4,67 44,9 2,28 49,6 2,84 54,2 3,39 58,8 4,01 63,4 4,69 45,0 2,30 49,7 2,84 54,3 3,40 58,9 4,02 63,5 4,70 45,1 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,71 45,2 2,32 49,9 2,87 54,5 3,43 59,1 4,04 63,7 4,73 45,3 2,33 50,0 2,90 54,7 3,46 59,3 4,07 63,8 4,77 45,5 2,36 50,1 2,90 54,7 3,48 59,5 4,11 64,1 4,80 45,7 2,37 50,4 2,93 3,48 59,5 4,11 64,1 4,80 45,7 2,37 50,4 2,94		2,24		2,78						
44,8 2,27 49,5 2,81 54,1 3,38 58,7 3,99 63,3 4,67 44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,39 58,8 4,01 63,4 4,69 45,0 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,71 45,2 2,32 49,9 2,87 54,5 3,43 59,1 4,04 63,7 4,73 45,3 2,33 50,0 2,88 54,6 3,45 59,2 4,06 63,8 4,75 45,4 2,34 50,1 2,90 54,7 3,46 59,3 4,07 63,9 4,77 45,5 2,35 50,2 2,91 54,8 3,47 59,4 4,09 64,0 4,79 45,6 2,36 50,3 2,92 54,9 3,48 59,5 4,11 64,1 4,80 45,7 2,37 50,4 2,93 55,0 3,49 59,6 4,12 64,2 4,82 45,8 2,38 50,5						3,35				
44,9 2,28 49,6 2,83 54,2 3,39 58,8 4,01 63,5 4,70 45,1 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,71 45,2 2,32 49,9 2,87 54,5 3,43 59,1 4,04 63,7 4,73 45,3 2,33 50,0 2,88 54,6 3,45 59,2 4,06 63,8 4,75 45,4 2,34 50,1 2,90 54,7 3,46 59,3 4,07 63,9 4,77 45,5 2,35 50,2 2,91 54,8 3,47 59,4 4,09 64,0 4,79 45,6 2,36 50,3 2,92 54,9 3,48 59,5 4,11 64,1 4,80 45,7 2,37 50,4 2,93 55,0 3,49 59,6 4,12 64,2 4,82 45,8 2,38 50,5 2,94 55,1 3,51 59,7 4,14 64,3 4,84 45,9 2,39 55,6							58,6			4,66
45,0 2,30 49,7 2,84 54,3 3,40 58,9 4,02 63,5 4,70 45,1 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,71 45,2 2,32 49,9 2,87 54,5 3,43 59,1 4,04 63,7 4,73 45,3 2,33 50,0 2,88 54,6 3,45 59,2 4,06 63,8 4,75 45,4 2,34 50,1 2,90 54,7 3,46 59,3 4,07 63,9 4,77 45,5 2,35 50,2 2,91 54,8 3,47 59,4 4,09 64,0 4,79 45,6 2,36 50,3 2,92 54,9 3,48 59,5 4,11 64,1 4,80 45,7 2,37 50,4 2,93 55,0 3,49 59,6 4,12 64,2 4,82 45,8 2,38 50,5 2,94 55,1 3,51 59,7 4,14 64,3 4,84 45,9 2,39 50,6			49,5	2,81		3,38	58,7		63,3	4,67
45,1 2,31 49,8 2,86 54,4 3,41 59,0 4,03 63,6 4,71 45,2 2,32 49,9 2,87 54,5 3,43 59,1 4,04 63,7 4,73 45,3 2,33 50,0 2,88 54,6 3,45 59,2 4,06 63,8 4,75 45,4 2,34 50,1 2,90 54,7 3,46 59,3 4,07 63,9 4,77 45,5 2,36 50,3 2,92 54,9 3,48 59,5 4,11 64,1 4,80 45,7 2,36 50,3 2,92 54,9 3,49 59,6 4,12 64,2 4,82 45,8 2,38 50,5 2,94 55,1 3,51 59,7 4,14 64,3 4,84 45,9 2,39 50,6 2,96 55,2 3,52 59,8 4,15 64,4 4,85 46,0 2,40 50,7 2,97 55,3 3,53 59,9 4,16 64,5 4,88 46,2 2,43 50,9			49,6		54,2		50,8		65,4	4,69
45,2 2,32 49,9 2,87 54,5 3,43 59,1 4,04 63,7 4,73 45,3 2,33 50,0 2,88 54,6 3,45 59,2 4,06 63,8 4,75 45,4 2,34 50,1 2,90 54,7 3,46 59,3 4,07 63,9 4,77 45,5 2,36 50,2 2,91 54,8 3,47 59,4 4,09 64,0 4,79 45,6 2,36 50,3 2,92 54,9 3,48 59,5 4,11 64,1 4,80 45,7 2,37 50,4 2,93 55,0 3,49 59,6 4,12 64,2 4,82 45,8 2,38 50,5 2,94 55,1 3,51 59,7 4,14 64,3 4,84 45,9 2,39 50,6 2,96 55,2 3,52 59,8 4,15 64,4 4,85 46,0 2,40 50,7 2,97 55,3 3,53 59,9 4,16 64,5 4,88 46,1 2,42 50,8		2,50	49,7				50,0		63,6	4,70
45,3 2,33 50,0 2,88 54,6 3,45 59,2 4,06 63,8 4,75 45,4 2,34 50,1 2,90 54,7 3,46 59,3 4,07 63,9 4,77 45,5 2,36 50,3 2,92 54,8 3,47 59,4 4,09 64,0 4,79 45,6 2,36 50,3 2,92 54,9 3,48 59,5 4,11 64,1 4,80 45,7 2,37 50,4 2,93 55,0 3,49 59,6 4,12 64,2 4,82 45,8 2,38 50,5 2,94 55,1 3,51 59,7 4,14 64,3 4,84 45,9 2,39 50,6 2,96 55,2 3,52 59,8 4,15 64,4 4,85 46,0 2,40 50,7 2,97 55,3 3,55 59,9 4,16 64,5 4,87 46,1 2,42 50,8 2,98 55,4 3	45,1	2,31		2,00		3,41			63.7	4.73
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$,		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				2.90						
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				2,91				4,09		4,79
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	45,6		50,3	2,92	54,9	3,48	59,5	4,11	64,1	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	45,7						59,6		64,2	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				2,94		3,51		-,	64,3	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				2,96		3,52				
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$										
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$										
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	40,Z		510				60.9			
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							60.3			
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$						3,60	60.4			
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$						3.61				
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				3,05						
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	46,8	2,50	51,5	3,06		3,64				
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			51,6	3,08	56,2					
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			51,7	3,09						
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			51,8			3,68				
$egin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		2,55				3,69			65,7	5,07
47,5 2,58 52,2 3,15 56.8 3,73 61,4 4,37 66,0 5,12		2,56					61,2		65,8	0,U9 5.11
47,6 2,60 52,2 5,15 50.5 5,75 60,0 5,12										5,11 5,19
21,0 2,00			2,2,4	9,19	00.0	0,10	01,4	*,01	00,0	0,12
	-1,0	2,00]			l	ļ İ		,	

Tabelle X.

2. Angebend den Fettgehalt der Magermilch in Gewichtsprozenten nach dem specifischen Gewicht der Ätherfettlösung bei 17,5° nach Soxhlet.

21,2 0,01 25,6 0,42 30,0 0,83 34,4 1,23 38,8 1,65 21,3 0,02 25,7 0,43 30,1 0,84 34,5 1,24 38,9 1,66 21,4 0,03 25,8 0,44 30,2 0,85 34,6 1,24 39,0 1,67 21,5 0,04 25,9 0,45 30,3 0,86 34,7 1,25 39,1 1,68 21,6 0,05 26,0 0,46 30,4 0,87 34,8 1,26 39,2 1,69 21,7 0,06 26,1 0,47 30,5 0,88 34,9 1,27 39,3 1,70 21,8 0,07 26,2 0,48 30,6 0,88 35,0 1,28 39,4 1,71 21,9 0,08 26,3 0,49 30,7 0.89 35,1 1,29 39,5 1,72 22,1 0,10 26,5 0,50 30,8 0	Speci- fisches Gewicht	Fett	Speci- fisches Gewicht	Fett	Speci- fisches Gewicht	Fett	Speci- fisches Gewicht	Fett	Speci- fisches Gewicht	Fett
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	21,2 21,3 21,4 21,5 21,7 21,7 21,9 22,1,2 22,4 22,5,7 22,7,8 22,1,5 22,1,2 22,1,4 22,1,5 22,1,5 22,1,5 22,1,7 23,1,7 24,1	0,01 0,02 0,03 0,04 0,05 0,06 0,07 0,08 0,09 0,10 0,11 0,12 0,13 0,14 0,15 0,16 0,17 0,18 0,20 0,21 0,22 0,23 0,24 0,25 0,26 0,27 0,28 0,29 0,30 0,31 0,32 0,33 0,34 0,35 0,36 0,37 0,38 0,39 0,40	25,6 25,7 25,8 26,9 26,1 26,2 26,4 26,6 26,8 26,6 27,1 27,3 27,4 27,5 27,6 27,9 27,9 28,1 28,4 28,6 28,6 28,7 28,6 28,9 29,1 29,2 29,1 29,2 29,3 29,5 29,7 29,6 29,7 29,7 29,7 29,7 29,7 29,7 29,7 29,7	0,42 0,43 0,44 0,45 0,46 0,47 0,48 0,50 0,51 0,52 0,53 0,54 0,56 0,57 0,58 0,60 0,61 0,62 0,63 0,64 0,65 0,68 0,69 0,70 0,71 0,72 0,73 0,74 0,75 0,76 0,77 0,78 0,80 0,80 0,80	30,0 30,1 30,2 30,3 30,4 30,5 30,6 30,7 30,8 30,9 31,0 31,1 31,2 31,3 31,4 31,5 31,6 31,7 31,8 31,9 32,1 32,1 32,3 32,4 32,5 32,6 32,7 32,8 32,7 32,8 32,9 33,1 33,3 33,4 33,5 33,6 33,7 33,8 32,1 32,7 32,8 32,9 33,1 33,3 33,4 33,5 33,6 33,7 32,8 32,9 32,1 33,3 33,4 33,6 33,7 33,8 34,8 34,8 34,8 34,8 35,8 36,8	0,83 0,84 0,85 0,86 0,87 0,88 0,89 0,90 0,91 0,92 0,93 0,95 0,96 0,99 1,00 1,01 1,02 1,04 1,05 1,06 1,07 1,08 1,09 1,10 1,11 1,12 1,13 1,14 1,15 1,16 1,17 1,18 1,16 1,17 1,19 1,20	34,4 34,5 34,6 34,7 34,8 35,0 35,2 35,3 35,5 35,8 35,6 36,1 36,3 36,3 36,9 37,3 37,8 37,8 37,8 37,8 37,8 37,8 38,4	1,23 1,24 1,24 1,25 1,26 1,27 1,28 1,29 1,30 1,31 1,33 1,33 1,34 1,35 1,36 1,37 1,40 1,41 1,45 1,46 1,51 1,55 1,56 1,56 1,57 1,58 1,58 1,58 1,58 1,58 1,58 1,58 1,58	38,8 38,9 39,1 39,3 39,4 39,5 39,5 39,5 39,7 39,8 40,1 40,2 40,3 40,4 40,6 40,7 41,4 41,4 41,5 41,7 41,8 41,4 41,5 42,6 42,8 42,8 42,8 42,8	1,64 1,65 1,66 1,67 1,68 1,70 1,71 1,72 1,73 1,74 1,75 1,76 1,80 1,81 1,82 1,83 1,84 1,85 1,86 1,87 1,90 1,91 1,91 1,92 1,93 1,94 1,95 1,96 1,91 1,98 1,99 1,90 1,91 1,98 1,99 1,90 1,91 1,98 1,98 1,98 1,98 1,98 1,98 1,98

Tabelle XI.

Fettbestimmung in der Milch mit Marchands Laktobutyrometer nach B. Tollens und Fr. Schmidt.

 $(^{1})_{10}$ ccm Ätherfettlösung in der kalibrierten Röhre entsprechen g Fett, in 100 ccm Milch.

	•				
1/10 ccm		1/ ₁₀ ccm		1/10 ccm	
Äther-	Fett	Äther-	Fett	Äther-	Fett
fettlösung		fettlösung		fettlösung	
1/10 ccm	0,0	¹ / ₁₀ ccm	0/0	1/10 ccm	0.0
1,0 Zehntel	1,339	18,5 Zehntel	5,129	36,0 Zehntel	13,490
1,5 Zennæi	1,441	19,0	5,306	36,5	13,739
2,0	1,543	19,5	5,483	37,0	13,988
2,5	1,645	20,0	5,660	37,5	14,237
3,0	1,747	20,5	5,837	38,0	14,237
3,5	1,849	21,0	6,020	38,5	14,735
4,0	1,951	21,5	6,269	39,0	14,733
4,0	2,053	21,5 22,0	6,518	39,5	15,233
5,0	2,005 2,1 5 5	22,5	6,767	40,0	15,255
5,5	2,257	23,0	7,016	40,5	15,731
6,0	2,359	23,5	7,010 7,265	41,0	15,131
	2,461	24,0	7,514	41,5	16,229
6,5 7,0	2,563	24,5 24,5	7,763	42,0	
	•	1 '			16,478
7,5	2,665 2,767	25,0	·8,012	42,5	16,727
8,0 8,5	2,869	25,5 26,0	8,261	43,0	16,976
			8,510	43,5	17,225
9,0	2,971	26,5	8,759	44,0	17,474
9,5	3,073	27,0	9,008	44,5	17,723
10,0	3,175	27,5	9,257	45,0	17,972
10,5	3,277	28,0	9,506	45,5	18,221
11,0	3,379	28,5	9,755	46,0	18,470
11,5	3,481	29,0	10,004	46,5	18,719
12,0	3,583	29,5	10,253	47,0	18,968
12,5	3,685	30,0	10,502	47,5	19,217
13,0	3,787	30,5	10,752	48,0	19,466
13,5	3,889	31,0	11,000	48,5	19,715
14,0	3,991	31,5	11;249	49,0	19,964
14,5	4,093	32,0	11,498	49,5	20,213
15,0	4,195	32,5	11,747	50,0	20,462
15,5	4,297	33,0	11,996	50,5	20,711
16,0	4,399	33,5	12,245	51,0	20,960
16,5	4,501	34,0	12,494	51,5	21,209
17,0	4,628	34,5	12,743	52,0	21,458
17,5	4,792	35,0	12,992	52,5	21,707
18,0	4,956	35,5	13,241		

Tabelle XII.

Reduktion der specifischen Gewichte auf Saccharometer-Prozente nach Balling.

Spec. Ge- wicht	Diesem entsprechende Saccharo- meteranzeige in Prozenten	Spec. Ge- wicht	Diesem entsprechende Saccharo- meteranzeige in Prozenten	Spec. Ge- wicht	Diesem entsprechende Saccharo- meteranzeige in Prozenten	Spec. Ge- wicht	Diesem entsprechende Saccharo- meteranzeige in Prozenten
1,0000 1,0001 1,0002 1,0003 1,0006 1,0007 1,0008 1,0010 1,0011 1,0012 1,0013 1,0014 1,0015 1,0016 1,0017 1,0018 1,0019 1,0020 1,0021 1,0023 1,0024 1,0025 1,0026 1,0027 1,0029 1,0030 1,0031 1,0032 1,0033 1,0033 1,0034 1,0035 1,0036	0,000 0,025 0,025 0,050 0,075 0,100 0,125 0,150 0,175 0,200 0,225 0,250 0,275 0,300 0,325 0,350 0,375 0,400 0,425 0,450 0,475 0,500 0,525 0,550 0,575 0,600 0,625 0,650 0,675 0,700 0,725 0,750 0,775 0,800 0,825 0,850 0,875 0,800 0,875 0,800	1,0048 1,0049 1,0050 1,0051 1,0052 1,0053 1,0054 1,0055 1,0056 1,0060 1,0061 1,0062 1,0063 1,0063 1,0066 1,0066 1,0067 1,0068 1,0069 1,0070 1,0071 1,0072 1,0073 1,0074 1,0075 1,0076 1,0076 1,0076 1,0077 1,0078 1,0079 1,0079 1,0079 1,0080 1,0080 1,0083 1,0083 1,0083 1,0083	1,200 1,225 1,225 1,225 1,225 1,300 1,325 1,360 1,375 1,400 1,425 1,450 1,475 1,500 1,525 1,550 1,575 1,600 1,625 1,650 1,675 1,700 1,725 1,750 1,775 1,750 1,775 1,800 1,825 1,850 1,875 1,900 1,825 1,850 1,875 1,900 1,925 1,950 2,025 2,050 2,075 2,100	1,0096 1,0097 1,0099 1,0100 1,0101 1,0102 1,0103 1,0106 1,0107 1,0106 1,0107 1,0110 1,0111 1,0112 1,0113 1,0114 1,0116 1,0117 1,0118 1,0119 1,0121 1,0122 1,0123 1,0124 1,0125 1,0127 1,0128 1,0127 1,0128 1,0129 1,0130 1,0131 1,0130 1,0131 1,0131	2,400 2,425 2,450 2,475 2,500 2,525 2,550 2,575 2,600 2,625 2,675 2,700 2,725 2,775 2,800 2,725 2,750 2,775 2,800 2,925 2,950 2,925 2,950 2,975 3,000 3,025 3,050 3,075 3,100 3,125 3,150 3,175 3,200 3,225 3,250 3,275 3,300	1,0144 1,0145 1,0147 1,0148 1,0150 1,0151 1,0153 1,0154 1,0155 1,0155 1,0156 1,0160 1,0161 1,0162 1,0163 1,0166 1,0167 1,0168 1,0168 1,0169 1,0170 1,0171 1,0172 1,0173 1,0174 1,0175 1,0174 1,0175 1,0177 1,0178 1,0179 1,	3,600 3,625 3,650 3,675 3,700 3,725 3,750 3,775 3,800 3,825 3,850 3,975 4,000 4,025 4,050 4,075 4,100 4,125 4,150 4,175 4,150 4,250 4,275 4,200 4,275 4,300 4,225 4,350 4,375 4,400 4,425 4,450 4,475 4,450 4,475 4,500
1,0037 1,0038 1,0039 1,0040 1,0041 1,0042 1,0043 1,0044 1,0045 1,0047	0,925 0,950 0,975 1,000 1,025 1,050 1,075 1,100 1,125 1,150	1,0085 1,0086 1,0087 1,0088 1,0089 1,0090 1,0091 1,0092 1,0093 1,0094 1,0095	2,125 2,150 2,175 2,200 2,225 2,250 2,275 2,300 2,325 2,350 2,375	1,0133 1,0134 1,0135 1,0136 1,0137 1,0138 1,0139 1,0140 1,0141 1,0142 1,0143	3,325 3,350 3,375 3,400 3,425 3,450 3,475 3,500 3,525 3,550 3,575	1,0181 1,0182 1,0183 1,0184 1,0185 1,0186 1,0187 1,0188 1,0189 1,0190 1,0191	4,525 4,550 4,575 4,600 4,625 4,650 4,675 4,700 4,725 4,750 4,775



Spec. Ge-	Diesem entsprechende Saccharo-	Spec. Ge-	Diesem entsprechende Saccharo-	Spec. Ge-	Diesem entsprechende Saccharo-	Spec.	Diesem entsprechende Saccharo-
wicht	meteranzeige	wicht	meteranzeige	wicht	meteranzeige	wicht	meteranzeige
WICHI	in Prozenten	Wicht	in Prozenten	Wicht	in Prozent en	Wicht	in Prozenter
	in Trozenton		III T TOZCITCH		III I TOZENICH		In 1 102cmc
4.0400	4.000	1.00.10	0.050		2010		0.500
1,0192	4,800 4,825	1,0243 1,0244	6,073 6,097	1,0294 1,0295	7,316 7,341	1,0345	8,560
1,0193 1,0194	4,850	1,0244	6,122	1,0296	7,365	1,0346 1,0347	8,584 8,609
1,0195	4,875	1,0246	6,146	1,0297		1,0348	8,633
1,0196	4,900	1,0247	6,170	1,0298	7,413	1,0349	8,657
1,0197	4,925	1,0248	6,195	1,0299		1,0350	8,681
1,0198	4,950	1,0249	6,219	1,0300	7,463	1,0351	8,706
1,0199	4,975	1,0250	6,244	1,0301	7,488	1,0352	8,731
1,0200	5,000	1,0251	6,268	1,0302	7,512	1,0353	8,756
1,0201	5,025 5,050	1,0252	6,292 6,316	1,0303	7,536	1,0354	8,786
1,0202 1,0203	5,075	1,0253 1,0254	6,341	1,0304	7,560 7,584	1,0355 1,0356	8,804 8,828
1,0204	5.100	1,0255	6,365	1,0306	7,609	1,0357	8,853
1,0205	5,125	1,0256	6,389	1,0307	7,633	1,0358	8,877
1,0206	5,150	1,0257	6,413	1,0308	7,657	1,0359	8,901
1,0207	5,175	1,0258	6,438	1,0309	7,681	1,0360	8,925
1,0208	5,200	1,0259	6,463	1,0310	7,706	1,0361	8,950
1,0209	5,225	1,0260	6,488	1,0311	7,731	1,0362	8,975
1,0210	5,250	1,0261	6,512	1,0312	7,756	1,0363	9,000
1,0211	5,275	1,0262	6,536	1,0313	7,780	1,0364	9,024
1,0212	5,300	1,0263	6,560	1,0314	7,804	1,0365	9,048
1,0213	5,325	1,0264	6,584	1,0315	7,828	1,0366	9,073
1,0214 1,0215	5,350 5,375	1,0265 1,0266	6,609 6,633	1,0316 1,0317	7,853 7,877	1,0367	
1,0216	5,400	1,0267	6,657	1,0318	7,901	1,0368 1,0369	9,122 9,146
1,0217	5,425	1,0268	6,681	1,0319	7,925	1,0370	9,170
1,0218	5,450	1,0269	6,706	1,0320	7,950	1,0371	9,195
1,0219	5,475	1,0270	6,731	1,0321	7,975	1,0372	9,219
1,0220	5,500	1,0271	6,756	1,0322	8,000	1,0373	9,244
1,0221	5,525	1,0272	6,780	1,0323	8,024	1,0374	9,268
1,0222	5,550	1,0273	6,804	1,0324	8,048	1,0375	9,292
1,0223	5,575	1,0274	6,828	1,0325	8,073	1,0376	9,316
1,0224	5,600	1,0275	6,853	1,0326	8,097	1,0377	9,341
1,0225 1,0226	5,625 5,650	1,0276 1,0277	6,877 6,901	1,0327 1,0328	8,122 8,146	1,0378 1,0379	9,365 9,389
1,0227	5,675	1,0278	6,925	1,0329	8,170	1,0380	9,413
1,0228	5,700	1,0279	6,950	1,0330	8,195	1,0381	9,438
1,0229	5,725	1,0280	6,975	1,0331	8,219	1,0382	9,463
1,0230	5,750	1,0281	7,000	1,0332	8,244	1,0383	9,488
1,0231	5,775	1,0282	7,024	1,0333	8,268	1,0384	
1,0232	5,800	1,0283	7,048	1,0334	8,292	1,0385	9,536
1,0233	5,825	1,0284	7,073	1,0335	8,316	1,0386	9,560
1,0234	5,850	1,0285	7,097	1,0336	8,341	1,0387	9,584
1,0235	5,875	1,0286	7,122	1,0337	8,365	1,0388	9,609
1,0236	5,900	1,0287	7,146	1,0338	8,389	1,0389	
1,0237 1,0238	5,925 5,950	1,0288 1,0289	7,170 7,195	1,0339 1.0340	8,413	1,0390	9,657
1,0239	5,975	1,0200	7,195	1,0340	8,438 8,463	1,0391 1,0392	9,681 9,706
1,0240	6,000	1,0291	7,213	1,0342	8,488	1,0393	9,731
1,0241	6,024	1,0292	7,268	1,0343	8,512	1,0394	9,756
1,0242	6,048	1,0293	7,292	1,0344	8,536	1,0395	9,780
•			·		,		,

						<u> </u>	
	Diesem		Diesem		Diesem	1	Diesem
Spec.	entsprechende	Spec.	entsprechende	Spec.	entsprechende	Spec.	entsprechende
Ge-	Saccharo-	Ge-	Saccharo-	Ge-	Saccharo-	Ge-	Saccharo-
wicht	meteranzeige	wicht	meteranzeige	wicht	meteranzeige	wicht	meteranzeige
.,	in Prozenten		in Prozenten		in Prozenten		in Prozenten
				<u> </u>			
1,0396	9,804	1,0447	11,023	1,0498	12,238	1,0549	13,452
1,0397	9,828	1,0448	11,047	1,0499	12,261	1,0550	13,476
1,0398	9,853	1,0449	11,071	1,0500	12,285	1,0551	13,500
1,0399	9,877	1,0450	11,095	1,0501	12,309	1,0552	
1,0400	9,901	1,0451	11,119	1,0502	12,333 12,357	1,0553 1,0554	13,547 13,571
1,0401	9,925 9,950	1,0452 1.0453	11,142 11,166	1,0503 1,0504	12,381	1,0555	
1,0402 1,0403	9,975	1,0454	11,190	1,0505	12,404	1,0556	13,619
1,0404	10,000	1,0455	11,214	1,0506	'	1,0557	13,642
1,0405	10,023	1,0456	11,238	1,0507	12,452	1,0558	13,666
1,0406	10,047	1,0457	11,261	1,0508	12,476	1,0559	13,690
1,0407	10,071	1,0458	11,285	1,0509	12,500	1,0560	13,714
1,0408	10,095	1,0459	11,309	1,0510	12,523	1,0561	13,738
1,0409	10,119	1,0460	11,333	1,0511	12,547	1,0562	13,761
1,0410	10,142	1,0461	11,357	1,0512	12,571	1,0563 1,0564	13,785 13,809
1,0411	10,166	1,0462	11,381 11,404	1,0513 1,0514		1,0565	13,833
1,0412 1,0413	10,190 10,214	1,0463 1,0464	11,428	1,0514	12,642	1,0566	13,857
1,0414	10,238	1,0465	11,452	1,0516	12,666	1,0567	13,881
1,0415	10,261	1.0466	11,476	1,0517	12,690	1,0568	13,904
1,0416	10,285	1,0467	11,500	1,0518	12,714	1,0569	13,928
1,0417	10,309	1,0468	11,523	1,0519	12,738	1,0570	13,952
1,0418	10,333	1,0469	11,547	1,0520	12,761	1,0571	13,976
1,0419	10,357	1,0470	11,571	1,0521	12,785	1,0572	14,000
1,0420	10,381	1,0471	11,595 11,619	1,0522 1,0523	12,809 12,833	1,0573 1,0574	14,023 14,047
1,0421 1,0422	10,404 10,428	1,0472 1,0473	11,642	1,0524	12,857	1,0575	14,071
1,0422	10,452	1,0474	11,666	1,0525	12,881	1,0576	14,095
1,0424	10,476	1,0475	11,690	1,0526	12,904	1,0577	14,119
1,0425	10,500	1,0476	11,714	1,0527	12,928	1,0578	14,142
1,0426	10,523	1,0477	11,738	1,0528	12,952	1,0579	14,166
1,0427	10,547	1,0478	11,761	1,0529	12,976	1,0580	14,190
1,0428	10,571	1,0479	11,785	1,0530	13,000	1,0581	14,214
1,0429	10,595	1,0480	11,809	1,0531	13,023 13,047	1,0582 1,0583	14,238 14,261
1,0430	10,619	1,0481 1.0482	11,833 11,857	1,0532 1,0533	13,071	1,0584	14,285
1,0431 1,0432	10,642 10,666	1,0483	11,881	1,0534	13,095	1,0585	14.309
1,0432	10,690	1,0484	11,904	1,0535	13,119	1,0586	
1,0434	10,714	1,0485	11,928	1,0536	13,142	1,0587	14,357
1,0435	10,738	1,0486	11,952	1,0537	13,166	1,0588	14,381
1,0436	10,761	1,0487	11,976	1,0538	13,190	1,0589	14,404
1,0437	10,785	1,0488	12,000	1,0539	13,214	1,0590	14,428
1,0438	10,809	1,0489	12,023	1,0540	13,238	1,0591	14,452
1,0439	10,833	1,0490	12,047	1,0541	13,261 13,285	1,0592	14,476 14,500
1,0440	10,857	1,0491	12,071 12,095	1,0542 1,0543	13,309	1,0593 1,0594	14,500
1,0441 1,0442	10,881 10,904	1,0492 1,0493	12,095	1,0545	13,333	1,0595	
1,0442	10,904	1,0494	12,142	1,0545	13,357	1,0596	14,571
1,0444	10,952	1,0495	12,166	1,0546	13,381	1,0597	14,595
1,0445	10,976	1,0496	12,190	1,0547	13,404	1,0598	14,619
1,0446	11,000	1,0497	12,214	1,0548	13,428	1,0599	14,642
		1		1	1		

Spec. Ge- wicht	Diesem entsprechende Saccharo- meteranzeige in Prozenten	Spec. Ge- wicht	Diesem entsprechende Saccharo- meteranzeige in Prozenten	Spec. Ge- wicht	Diesem entsprechende Saccharo- meteranzeige in Prozenten	Spec. Ge- wicht	Diesem entsprechende Saccharo- meteranzeige in Prozenten
1,0600	14,666	1,0651	15,860	1,0701	17,022	1,0751	18,158
1,0601	14,690	1,0652	15,883	1,0702	17,045	1,0752	18,181
1,0602	14,714	1,0653	15,907	1,0703	17,067	1,0753	18,204
1,0603	14,738	1,0654	15,930	1,0704		1,0754	18,227
1,0604	14,761	1,0655	15,953	1,0705		1,0755	18,250
1,0605	14,785	1,0656	15,976	1,0706	17,136	1,0756	18,272
1,0606	14,809	1,0657	16,000	1,0707	17,158	1,0757	18,295
1,0607	14,833	1,0658	16,023	1,0708	17,181	1,0758	18,318
1,0608	14,857	1,0659	16,046	1,0709	17,204	1,0759	18,340
1,0609	14,881 14,904	1,0660	16,070 16,093	1,0710 1,0711	17,227 17,250	1,0760 1,0761	18,363 18,386
1,0610 1,0611	14,928	1,0661 1,0662	16,116	1,0712	17,272	1,0762	18,409
1,0612	14,952	1,0663	16,139	1,0713	17,295	1,0763	18,431
1,0613	14,976	1,0664	16,162	1,0714	17,318	1,0764	18,454
1,0614	15,000	1,0665	16,186	1,0715	17,340	1,0765	18,477
1,0615	15,023	1,0666	16,209	1,0716	17,363	1,0766	18,500
1,0616	15,046	1,0667	16,232	1,0717	17,386	1,0767	18,522
1,0617	15,070	1,0668	16,255	1,0718	17,409	1,0768	18.545
1,0618	15,093	1,0669	16,278	1,0719	17,431	1,0769	18,569
1,0619	15,116	1,0670	16,302	1,0720	17,454	1,0770	18,590
1,0620	15,139 .	1,0671	16,325	1,0721	17,477	1,0771	18,613
1,0621	15,162	1,0672	16,348	1,0722	17,500	1,0772	18,636
1,0622	15,186	1,0673	16,371	1,0723	17,522	1,0773	18,659
1,0623 1,0624	15,209 15,232	1,0674	16,395 16,418	1,0724 1,0725	17,545 17,568	1,0774 1,0775	18,681 18,704
1,0625	15,255	1,0676	16,441	1,0726	17,590	1,0776	18,727
1,0626	15,279	1,0677	16,464	1,0727	17,613	1,0777	18,750
1,0627	15,302	1,0678	16,488	1,0728	17,636	1,0778	18,772
1,0628	15,325	1,0679	16,511	1,0729	17,659	1,0779	18,795
1,0629	15,348	1,0680	16,534	1,0730	17,681	1,0780	18,818
1,0630	15,371	1,0681	16,557	1,0731	17,704	1,0781	18,841
1,0631	15,395	1,0682	16,581	1,0732	17,727	1,0782	18,863
1,0632	15,418	1,0683	16,604	1,0733	17,750	1,0783	18,886
1,0633	15,441	1,0684	16,627	1,0734	17,772	1,0784	18,909
1,0634 1,0635	15,464 15,488	1,0685 1,0686	16,650 16,674	1,0735 1,0736	17,795 17,818	1,0785 1,0786	18,931 18,954
1.0636	15,501	1,0687	16,697	1,0737	17,841	1,0787	18,977
1,0637	15,534	1,0688	16,721	1,0738	17,863	1,0788	19,000
1,0638	15,557	1,0689	16,744	1,0739	17,886	1,0789	19,022
1,0639	15,581	1,0690		1,0740	17,909	1,0790	19,045
1,0640	15,604	1,0691	16,790	1,0741	17,931	1,0791	19,067
1,0641	15,627	1,0692	16,814	1,0742	17,954	1,0792	19,090
1,0642	15,650	1,0693	16,837	1,0743	17,977	1,0793	19,113
1,0643	15,674	1,0694	16,860	1,0744	18,000	1,0794	19,136
1,0644	15,697	1,0695	16,883	1,0745	18,022	1,0795	19,158
1,0645	15,721	1,0696	16,907	1,0746	18,045	1,0796	19,181
1,0646	15,744	1,0697	16,930	1,0747	18,067	1,0797 1,0798	19,204
1,0647 1,0648	15,767	1,0698 1,0699	16,953 16,976	1,0748 1,0749	18,090 18,113	1,0709	19,227 19,250
1,0649	15,790 15,814	1,0699	17,000	1,0750	18.136	1,0800	19,272
1,0650	15,837	1,0100	11,000	1,0100	10,100	1,0000	10,212

Tabelle XIII. Vergleichende Angaben zwischen specifischem Gewicht, Graden Brix und Graden Beaumé.

								_
Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	(irade Beaumé	Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	(†rade Beaumé
0,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9	1,00000 1,00038 1,00077 1,00116 1,00155 1,00193 1,00232 1,00271 1,00310 1,00349	0,00 0,06 0,11 0,17 0,23 0,28 0,34 0,40 0,45 0,51	4,0 4,1 4,2 4,3 4,4 4,5 4,6 4,7 4,8 4,9	1,01570 1,01610 1,01650 1,01690 1,01730 1,01770 1,01810 1,01850 1,01890 1,01930	2,27 2,33 2,38 2,44 2,50 2,55 2,61 2,67 2,72 2,72	8,0 8,1 8,2 8,3 8,4 8,5 8,6 8,7 8,8 8,9	1,03187 1,03228 1,03270 1,03311 1,03352 1,03393 1,03434 1,03475 1,03517 1,03558	4,58 4,59 4,65 4,70 4,76 4,82 4,87 4,98 4,99 5,04
1,0 1,1 1,2 1,3 1,4 1,5 1,6 1,7 1,8 1,9	1,00388 1,00427 1,00466 1,00505 1,00544 1,00583 1,00622 1,00662 1,00701 1,00740	0,67 0,63 0,68 0,74 0,80 0,85 0,91 0,97 1,02 1,08	5,0 5,1 5,2 5,3 5,4 5,5 5,6 5,6 5,8 5,9	1,01970 1,02010 1,02051 1,02051 1,02131 1,02171 1,02211 1,02252 1,02292 1,02333	2,84 2,89 2,95 3,01 3,06 3,12 3,18 3,23 3,29 3,35	9,0 9,1 9,2 9,3 9,4 9,5 8,6 9,7 9,8 9,9	1,08599 1,03640 1,08682 1,03723 1,03765 1,03806 1,03848 1,03889 1,03931 1,03972	5,10 5,16 5,21 5,27 5,33 5,38 5,44 5,50 5,53 5,61
2,0 2,1 2,2 2,8 2,4 2,5 2,6 2,7 2,8 2,9	1,00779 1,00818 1,00858 1,00897 1,00936 1,00976 1,01015 1,01055 1,01094 1,01134	1,14 1,19 1,25 1,31 1,36 1,42 1,48 1,53 1,59 1,65	6,0 6,1 6,2 6,3 6,4 6,5 6,6 6,6 6,7 6,8 6,9	1,02873 1,02413 1,02454 1,02494 1,02535 1,02575 1,02616 1,02657 1,02697 1,02738	3,40 8,46 3,52 3,57 3,68 3,69 3,74 3,80 3,86 3,91	10,0 10,1 10,2 10,3 10,4 10,5 10,6 10,7 10,8 10,9	1,04014 1,04055 1,04097 1,04139 1,04180 1,04222 1,04264 1,04306 1,04348 1,04390	5,67 5,72 5,78 5,83 5,89 5,95 6,00 6,06 6,12 6,17
3,0 3,1 3,2 3,3 3,4 3,5 3,6 3,7 3,8 3,9	1,01173 1,01213 1,01252 1,01292 1,01332 1,01371 1,01411 1,01451 1,01491 1,01531	1,70 1,76 1,82 1,87 1,93 1,99 2,04 2,10 2,16 2,21	7,0 7,1 7,2 7,3 7,4 7,5 7,6 7,7 7,8 7,9	1,02779 1,02819 1,02860 1,02901 1,02942 1,02983 1,03024 1,03064 1,03105 1,03146	3,97 4,03 4,08 4,14 4,20 4,25 4,31 4,37 4,42 4,48	11,0 11,1 11,2 11,3 11,4 11,5 11,6 11,7 11,8 11,9	1,04431 1,04473 1,04515 1,04557 1,04599 1,04641 1,04683 1,04768 1,04768	6,23 6,29 6,34 6,40 6,46 6,51 6,57 6,62 6,68 6,74
Landwirts	 schaftliche S	toffe. 2	l Anflage.				. 49	

Landwirtschaftliche Stoffe, 2. Anflage.

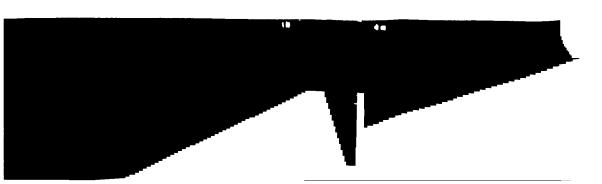
Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	Grade Bonumé
12,0 12,1 12,2 12,3 12,4 12,5 12,6 12,7 12,8 12,9	1,04852 1,04894 1,04937 1,04979 1,05064 1,05106 1,05149 1,05191 1,05233	6,79 6,85 6,91 6,96 7,02 7,08 7,13 7,19 7,24 7,30	17,0 17,1 17,2 17,3 17,4 17,5 17,6 17,7 17,7	1,07002 1,07046 1,07090 1,07133 1,07177 1,07221 1,07265 1,07309 1,07368 1,07397	9,61 9,66 9,72 9,77 9,83 9,89 9,94 10,00 10,06 10,11	22,0 22,1 22,2 22,3 22,4 22,5 22,6 22,7 22,8 22,9	1,09231 1,09276 1,09321 1,09367 1,09412 1,09458 1,09503 1,09549 1,09595 1,09640	12,40 12,46 12,52 12,57 12,63 12,68 12,74 12,80 12,85 12,91
13,0 13,1 13,2 13,3 13,4 13,5 13,6 13,7 13,8 13,9	1,05276 1,05318 1,05361 1,05404 1,05446 1,05489 1,05532 1,05574 1,05617 1,05660	7,36 7,41 7,47 7,53 7,58 7,64 7,69 7,75 7,81 7,86	18,0 18,1 18,2 18,3 18,4 18,5 18,6 18,7 18,8	1,07441 1,07485 1,07530 1,07574 1,07618 1,07662 1,07706 1,07751 1,07795	10,17 10,22 10,28 10,33 10,39 10,45 10,50 10,56 10,62 10,67	23,0 23,1 23,2 23,3 23,4 23,5 23,6 23,7 23,8 23,9	1,09686 1,09732 1,09777 1,09823 1,09869 1,09961 1,10007 1,10053 1,10099	12,96 13,02 13,07 13,13 13,19 13,24 13,30 13,35 13,41 13,46
14,0 14,1 14,2 14,3 14,4 14,5 14,6 14,7 14,8 14,9	1,05703 1,05746 1,05789 1,05831 1,05874 1,05917 1,05960 1,06003 1,06047 1,06090	7,92 7,98 8,03 8,09 8,14 8,20 8,26 8,31 8,37 8,43	19,0 19,1 19,2 19,3 19,4 19,5 19,6 19,7 19,8 19,9	1,07884 1,07928 1,07973 1,08017 1,08062 1,08151 1,08196 1,08240 1,08285	10,73 10,78 10,84 10,90 10,95 11,01 11,06 11,12 11,18 11,27	24,0 24,1 24,2 24,3 24,4 24,5 24,6 24,7 24,8 24,9	1,10145 1,10191 1,10237 1,10283 1,10329 1,10375 1,10421 1,10468 1,10514 1,10560	13,52 13,58 13,63 13,69 13,74 13,80 13,85 13,91 13,96 14,02
15,0 15,1 15,2 15,3 15,4 15,5 15,6 15,7 15,8 15,9	1,06133 1,06176 1,06219 1,06262 1,06306 1,06349 1,06392 1,06436 1,06479 1,06522	8,48 8,54 8,59 8,65 8,71 8,76 8,82 8,88 8,93 8,99	20,0 20,1 20,2 20,3 20,4 20,5 20,6 20,7 20,8 20,9	1,08329 1,08374 1,08419 1,08464 1,08509 1,08553 1,08599 1,08643 1,08688 1,08733	11,29 11,34 11,40 11,45 11,51 11,57 11,62 11,68 11,73 11,79	25,0 25,1 25,2 25,3 26,4 25,5 25,6 25,7 25,8 25,9	1,10607 1,10653 1,10700 1,10746 1,10793 1,10839 1,10886 1,10932 1,10979 1,11026	14,08 14,13 14,19 14,24 14,30 14,35 14,41 14,47 14,52 14,58
16,0 16,1 16,2 16,3 16,4 16,5 16,6 16,7 16,8 16,9	1,06566 1,06609 1,06653 1,06696 1,06740 1,06783 1,06827 1,06871 1,06914 1,06958	9,04 9,10 9,16 9,21 9,27 9,33 9,38 9,44 9,49 9,55	21,0 21,1 21,2 21,3 21,4 21,5 21,6 21,7 21,8 21,9	1,08778 1,08824 1,08869 1,08914 1,08959 1,09004 1,09049 1,09095 1,09140 1,09185	11,85 11,90 11,96 12,01 12,07 12,13 12,18 12,24 12,29 12,35	26,0 26,1 26,2 26,3 26,4 26,5 26,6 26,7 26,8 26,9	1,11072 1,11119 1,11166 1,11213 1,11259 1,11306 1,11353 1,11400 1,11447 1,11494	14,63 14,69 14,74 14,80 14,85 14,91 14,97 15,02 15,08 15,13

Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	Grade Beaume
27,0 27,1 27,2 27,3 27,4 27,5 27,6 27,7 27,8 27,9	1,11541 1,11588 1,11635 1,11682 1,11729 1,11776 1,11824 1,11871 1,11918 1,11965	15,19 15,24 15,30 15,35 15,41 15,46 15,52 15,58 15,63 15,69	32,0 32,1 32,2 32,3 32,4 32,5 32,6 32,7 32,8 32,9	1,18934 1,13983 1,14032 1,14081 1,14129 1,14178 1,14227 1,14276 1,14325 1,14374	17,95 18,01 18,06 18,12 18,17 18,23 18,28 18,34 18,39 18,45	37,0 37,1 37,2 37,3 37,4 37,5 37,6 37,7 37,8	1,16413 1,16464 1,16514 1,16565 1,16616 1,16666 1,16717 1,16768 1,16818 1,16869	20,70 20,75 20,80 20,86 20,91 20,97 21,02 21,08 21,13 21,19
28,0 28,1 28,2 28,3 28,4 28,5 28,6 28,7 28,8 28,9	1,12013 1,12060 1,12107 1,12155 1,12202 1,12250 1,12297 1,12345 1,12393 1,12440	15,74 15,80 15,85 15,91 15,96 16,02 16,07 16,13 16,18 16,24	33,0 33,1 33,2 33,3 33,4 33,5 33,6 33,7 33,8 33,9	1,14423 1,14472 1,14521 1,14520 1,14620 1,14669 1,14718 1,14767 1,14817 1,14866	18,50 18,56 18,61 18,67 18,72 18,78 18,83 18,89 18,94 19,00	38,0 38,1 38,2 38,3 38,4 38,5 38,6 38,7 38,8 38,9	1,16920 1,16971 1,17022 1,17072 1,17122 1,17174 1,17225 1,17276 1,17327 1,17379	21,24 21,30 21,35 21,40 21,46 21,51 21,57 21,62 21,68 21,73
29,0 29,1 29,2 29,3 29,4 29,5 29,6 29,7 29,8 29,9	1,12488 1,12536 1,12583 1,12631 1,12679 1,12727 1,127775 1,12823 1,12871 1,12919	16,30 16,35 16,41 16,46 16,52 16,57 16,63 16,68 16,74 16,79	34,0 34,1 34,2 34,3 34,5 34,5 34,6 34,7 34,8 34,9	1,14915 1,14965 1,15014 1,15064 1,15113 1,15163 1,15213 1,15262 1,15312 1,15362	19,05 19,11 19,16 19,22 19,27 19,33 19,38 19,44 19,49 19,55	39,0 39,1 39,2 39,3 39,4 39,5 39,6 39,7 39,8 39,9	1,17430 1,17481 1,17532 1,17583 1,17686 1,17686 1,17737 1,17789 1,17840 1,17892	21,79 21,84 21,90 21,95 22,00 22,06 22,11 22,17 22,22 22,28
30,0 30,1 30,2 30,3 30,4 30,5 30,6 30,7 30,8 30,9	1,12967 1,13015 1,13063 1,13111 1,13159 1,13207 1,13255 1,13304 1,13352 1,13400	16,85 16,90 16,96 17,01 17,07 17,12 17,18 17,23 17,29 17,35	35,0 35,1 35,2 35,3 35,4 35,5 35,6 35,7 35,8 35,9	1,15411 1,15461 1,15511 1,15561 1,15611 1,15661 1,15710 1,15760 1,15810 1,15861	19,60 19,66 19,71 19,76 19,82 19,87 19,93 19,98 20,04 20,09	40,0 40,1 40,2 40,3 40,4 40,5 40,6 40,7 40,8 40,9	1,17943 1,17995 1,18046 1,18098 1,18150 1,18201 1,18253 1,18305 1,18357 1,18408	22,33 22,38 22,44 22,49 22,55 22,60 22,66 22,71 22,77 22,82
31,0 31,1 31,2 31,3 31,4 31,5 31,6 31,7 31,8 31,9	1,13449 1,13497 1,13545 1,13594 1,13691 1,13691 1,13740 1,13788 1,13837	17,40 17,46 17,51 17,57 17,62 17,68 17,73 17,79 17,84 17,90	36,0 36,1 36,2 36,3 36,4 36,5 36,6 36,7 36,8 36,9	1,15911 1,15961 1,16011 1,16061 1,16111 1,16162 1,16212 1,16262 1,16313 1,16363	20,15 20,20 20,26 20,31 20,37 20,42 20,48 20,53 20,59 20,64	41,0 41,1 41,2 41,3 41,4 41,5 41,6 41,7 41,8 41,9	1,18460 1,18512 1,18564 1,18616 1,18626 1,18772 1,18772 1,18824 1,18887 1,18929	22,87 22,98 22,98 23,04 23,09 23,15 23,20 23,25 23,31 23,36

49*

Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	Grade Beaumé
42,0	1,18981	23,42	47,0	1,21639	26,11	52,0	1,24390	28,78
42,1	1,19033	23,47	47,1	1,21693	26,17	52,1	1,24446	28,83
42,2	1,19086	23,52	47,2	1,21747	26,22	52,2	1,24502	28,89
42,3	1,19138	23,58	47,3	1,21802	26,27	52,3	1,24558	28,94
42,4	1,19190	23,63	47,4	1,21856	26,33	52,4	1,24614	28,99
42,5	1,19243	23,69	47,5	1,21910	26,38	52,5	1,24670	29,05
42,6	1,19295	23,74	47,6	1,21964	26,43	52,6	1,24726	29,10
42,7	1,19348	23,79	47,7	1,22019	26,49	52,7	1,24782	29,15
42,8	1,19400	23,85	47,8	1,22073	26,54	52,8	1,24839	29,20
42,9	1,19453	23,90	47,9	1,22127	26,59	52,9	1,24895	29,26
43,0	1,19505	23,96	48,0	1,22182	26,65	53,0	1,24951	29,31
43,1	1,19558	24,01	48,1	1,22236	26,70	53,1	1,25008	29,36
43,2	1,19611	24,07	48,2	1,22291	26,75	53,2	1,25064	29,42
43,3	1,19669	24,12	48,3	1,22345	26,81	53,3	1,25120	29,47
43,4	1,19716	24,17	48,4	1,22400	26,86	53,4	1,25177	29,52
43,5	1,19769	24,23	48,5	1,22455	26,92	53,5	1,25233	29,57
43,6	1,19822	24,28	48,6	1,22509	26,97	53,6	1,25290	29,63
43,7	1,19875	24,34	48,7	1,22564	27,02	53,7	1,25347	29,68
43,8	1,19927	24,39	48,8	1,22619	27,08	53,8	1,25403	29,73
43,9	1,19980	24,44	48,9	1,22673	27,13	53,9	1,25460	29,79
44,0	1,20033	24,50	49,0	1,22728	27,18	54,0	1,25517	29,84
44,1	1,20086	24,55	49,1	1,22783	27,24	54,1	1,25573	29,89
44,2	1,20139	24,61	49,2	1,22838	27,29	54,2	1,25630	29,94
44,3	1,20192	24,66	49,3	1,22893	27,34	54,3	1,25687	30,00
44,4	1,20245	24,71	49,4	1,22948	27,40	54,4	1,25744	30,05
44,5	1,20299	24,77	49,5	1,23003	27,45	54,6	1,25801	30,10
44,6	1,20352	24,82	49,6	1,23068	27,50	54,6	1,25857	30,16
44,7	1,20405	24,88	49,7	1,23113	27,56	54,7	1,25914	30,21
44,8	1,20458	24,93	49,8	1,23168	27,61	54,8	1,25971	30,26
44,9	1,20512	24,98	49,9	1,23223	27,66	54,9	1,26028	30,31
45,0	1,20565	25,04	50,0	1,23278	27,72	55,0	1,26086	30,37
45,1	1,20618	25,09	50,1	1,23334	27,77	55,1	1,26143	30,42
45,2	1,20672	25,14	50,2	1,23389	27,82	55,2	1,26200	30,47
45,3	1,20725	25,20	50,3	1,23444	27,88	55,3	1,26257	30,53
45,4	1,20725	25,25	50,4	1,23499	27,93	55,4	1,26314	30,58
45,5	1,20832	25,31	50,5	1,23555	27,98	55,5	1,26372	30,63
45,6	1,20886	25,36	50,6	1,23610	28,04	55,6	1,26429	30,68
45,7	1,20939	25,41	50,7	1,23666	28,09	55,7	1,26486	30,74
45,8	1,20993	25,47	50,8	1,23721	28,14	55,8	1,26544	30,79
45,9	1,21046	25,52	50,9	1,23777	28,20	55,9	1,26601	30,84
46,0 46,1 46,2 46,3 46,4 46,5 46,6 46,7 46,8 46,9	1,21100 1,21154 1,21208 1,21261 1,21315 1,21369 1,21423 1,21477 1,21531 1,21585	25,57 25,63 25,68 25,74 25,79 25,84 25,90 25,95 26,00 26,06	51,0 51,1 51,2 51,3 51,4 51,5 51,6 51,7 51,8 51,9	1,23832 1,23888 1,23943 1,23999 1,24055 1,24111 1,24166 1,24222 1,24278 1,24334	28,25 28,30 28,36 28,41 28,46 28,51 28,57 28,62 28,67 28,73	56,0 56,1 56,2 56,3 56,4 56,5 56,5 56,7 56,8 56,9	1,26658 1,26716 1,26773 1,26831 1,26849 1,26946 1,27004 1,27162 1,27177	30,89 30,95 31,00 31,05 31,16 31,21 31,26 31,31 31,37

====	,				,			
Gewichts-		je j	Gewichts-	1	یو ا	(lewichts-		يو
prozente		Grade Beaumé	prozente		Grade Beaumé	prozente		Grade Beaumé
Zucker	Speci-	ı 👼	Zucker	Speci-	_ _ _ _	Zucker	Speci-	l Œ
nach	fisches	l ĕ	nach	fisches	, <u>ĕ</u>	nach	fisches	m
Balling		0	Balling		60	Balling	1	به
oder Grade	Gewicht	2	oder Grade	Gewicht	덫	oder Grade	Gewicht	2
		-		ļ	, E		ļ I	, <u>E</u>
Brix			Brix] <u>. </u>	Brix		
57,0	1,27235	31,42	62,0	1,30177	34,03	67,0	1,33217	36,60
57,1	1,27293	31,47	62,1	1,30237	34,08	67,1	1,33278	36,65
57.0	1.27351							36,70
57,2	,	31,52	62,2	1,30297	34,13	67,2	1,33340	
57,3	1,27409	31,58	62,3	1,30356	34,18	67,3	1,33402	36,75
57,4	1,27467	31,63	62,4	1,30416	34,23	67,4	1,33464	36,80
57,5	1,27525	31,68	62,5	1,30476	34,28	67,5	1,33526	36,85
57,6	1,27583	31,73	62,6	1,30536	34,34	67,6	1,33588	36,90
57,7	1,27641	31,79	62,7	1,30596	34,39	67,7	1,33650	36,96
57,8	1,27699	31,84	62,8	1,30657	34,44	67,8	1,33712	37,01
57,9	1,27758	31,89	62,9	1,30717	34,49	67,9	1,33744	37,06
58,0	1,27816	31,94	63,0	1.30777	34,54	68,0	1,33836	37,11
58,1	1,27874	32,00	63,1	1,30837	34,59	68,1	1,33899	37,16
58,2	1,27932	32,05	63,2	1,30897	34,65	68,2	1,33961	37,21
58,3	1,27991	32,10	63,3	1,30958	34,70	68,3	1,34023	37,26
58,4	1,28049	32,15	63,4	1,31018	34,75	68,4	1,34085	37,31
	1,28107	32,20	63,5	1.31078	34,80	68,5	1,34148	37,36
58,5		32,26		1.31139		68,6	1,34210	
58,6	1,28166 1,28224	32,31	63,6	1,31199	34,85 34,90	68,7	1,34273	37,41 37,47
58,7			63,7	1,31199	24,70			
58,8	1,28283	32,36	63,8		34,96	68,8	1,34335	37,52
58,9	1,28342	32,41	63,9	1,31320	35,01	68,9	1,34398	37,57
59,0	1,28400	32,42	64,0	1,31381	35,06	69,0	1,34460	37,62
59,1	1,28459	32,52	64,1	1,31442	35,11	69,1	1,34523	37,67
59,2	1,28518	32,57	64,2	1,31502	35,16	69,2	1,34585	37,72
59,3	1,28576	32,62	64,3	1,31563	35,21	69,3	1,34648	37,77
59,4	1,28635	32,67	64.4	1,31624	35,27	69,4	1,34711	37,82
59,5	1,28694	32,73	64,5	1,31684	35,32	69 5	1,34774	37,87
59,6	1,28753	32,78	64,6	1,31745	35,37	69,6	1,34836	37,92
59,7	1,28812	32,83	64,7	1,31806	35,42	69,7	1,34899	37,97
59,8	1,28871	32,88	64,8	1,31867	35,47	69,8	1,34962	38,02
59,9	1,28930	32,93	64,9	1,31928	35,52	69,9	1,35025	38,07
60,0	1,28989	32,99	65,0	1,31989	35,57	70,0	1,35088	38,12
60,1	1,29048	33,04				70,0	1,35155	38,18
		33,09	65,1	1,32050	35,63			
60,2	1,29107 1,29166	33,14	65,2	1,32111	35,68	70,2 70,3	1,35214 1,35277	38,23 38,28
60,3			65,3	1,32172	35,73			38,33
60,4	1,29225	33,20	65,4	1,32233	35,78	70,4	1,35340	
60,5	1,29284	33,25	65,5	1,32294	35,83	70,5	1,35403	38,38
60,6	1,29343	33,30	65,6	1,32355	35,88	70,6	1,35466	38,43
60,7	1,29403	33,35	65,7	1,32417	35,93	70,7	1,35530	38,48
60,8	1,29462	33,40	65,8	1,32478	35,98	70,8	1,35593	38,53
60,9	1,29521	33,46	65,9	1,32539	36,04	70,9	1,35656	38,58
61,0	1,29581	33,51	66,0	1,32601	36,09	71,0	1,35720	38,63
61,1	1,29646	33,56	66,1	1,32662	36,14	71,1	1.35783	38,68
61,2	1,29700	33,61	66,2	1,32724	36,19	71,2	1,35847	38,73
61,3	1,29759	33,66	66,3	1,32785	36,24	71,3	1,35910	38,78
61,4	1,29819	33,71	66,4	1,32847	36,29	71,4	1,35974	38,83
61,5	1,29878	33,77	66,5	1,32908	36,34	71,5	1,36037	38,88
61,6	1,29938	33,82	66,6	1,32970	36,39	71,6	1,36101	38,93
61,7	1,29998	33,87	66,7	1,33031	36,45	71,7	1,36164	38,98
61,8	1,30057	33,92	66,8	1,33093	36,50	71,8	1,36228	39,03
61,9	1,30117	33,97	66,9	1,33155	36,55	71,9	1,36292	39,08
'	'	•	'			.		'



			,					
Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichts- prozente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Speci- fisches Gewicht	Grade Beaumé
72,0 72,1 72,2 72,3 72,4 72,5 72,6 72,7 72,8 72,9 73,1 73,2 73,3 73,4 73,5 73,6 73,7 73,8 73,9 74,0 74,1 74,2 74,3 74,4 74,5	1,36355 1,36419 1,36483 1,36547 1,36611 1,36675 1,36739 1,36803 1,36867 1,36931 1,36995 1,37059 1,37124 1,37188 1,37252 1,37317 1,37381 1,37446 1,37510 1,37575 1,37639 1,37764 1,37768 1,37768 1,37783 1,37789 1,37789 1,377962 1,37892 1,37962 1,37962	39,13 39,19 39,24 39,29 39,44 39,49 39,54 39,59 39,64 39,69 39,74 39,79 40,04 40,09 40,14 40,19 40,24 40,34 40,34	77,0 77,1 77,2 77,3 77,4 77,5 77,6 77,7 77,8 78,0 78,1 78,2 78,3 78,4 78,5 78,6 78,7 78,8 78,9 79,0 79,1 79,2 79,3 79,4 79,5	1,39595 1,39660 1,39726 1,39726 1,39858 1,39924 1,39990 1,40056 1,40122 1,40188 1,40254 1,40321 1,40387 1,40520 1,40566 1,40652 1,40719 1,40785 1,40852 1,40719 1,40852 1,40719 1,40852 1,41118 1,4185 1,4185 1,4185 1,41252 1,4118	41,63 41,68 41,73 41,78 41,88 41,93 41,98 42,03 42,13 42,18 42,23 42,23 42,32 42,32 42,47 42,52 42,57 42,67 42,67 42,72 42,77 42,62 42,77 42,72 42,77 42,82 42,87	82,0 82,1 82,2 82,3 82,4 82,5 82,6 82,7 82,8 82,9 83,0 83,1 83,2 83,3 83,4 83,5 83,6 83,7 83,8 83,7 83,8 83,9 84,1 84,2 84,3 84,4 84,5	1,42934 1,43002 1,43070 1,43137 1,43205 1,43273 1,43341 1,43478 1,43546 1,43614 1,43682 1,43750 1,43819 1,43887 1,43955 1,44024 1,44092 1,44161 1,44298 1,44298 1,4435 1,44573 1,44573 1,44614 1,44673	44,09 44,14 44,19 44,24 44,24 44,33 44,38 44,38 44,43 44,48 44,53 44,62 44,67 44,62 44,67 44,77 44,82 44,67 44,91 44,96 45,01 45,06 45,11 45,16 45,25 45,30
74,6 74,7 74,8 74,9 75,0	1,38027 1,38092 1,38157 1,38222 1,38287	40,44 40,49 40,54 40,59 40,64	79,6 79,7 79,8 79,9 80,0	1,41318 1,41385 1,41452 1,51519 1,41586	42,92 42,96 43,01 43,06 43,11	84,6 84,7 84,8 84,9 85,0	1,44710 1,44779 1,44848 1,44917 1,44986	45,35 45,40 45,45 45,49 45,54
75,1 75,2 75,3 75,4 75,5 75,6 75,7 75,8 76,9	1,38352 1,38417 1,38482 1,38547 1,38612 1,38677 1,38743 1,38808 1,38873	40,69 40,74 40,79 40,84 40,89 40,94 40,99 41,04 41,09	80,1 80,2 80,3 80,4 80,5 80,6 80,7 80,8 80,9	1,41653 1,41720 1,41787 1,41854 1,41921 1,41989 1,42056 1,42123 1,42190	43,16 43,21 43,26 43,31 43,36 43,41 43,45 43,50 43,55	85,1 85,2 85,3 85,4 85,5 85,6 85,6 85,7 85,8 85,8	1,45055 1,45124 1,45193 1,45262 1,45331 1,45401 1,45470 1,45539 1,45609	45,59 45,64 45,69 45,74 45,78 45,83 45,88 45,93 45,98
76,0 76,1 76,2 76,3 76,4 76,5 76,6 76,7 76,8	1,38939 1,39004 1,39070 1,39135 1,39266 1,39332 1,39397 1,39463 1,39529	41,14 41,19 41,24 41,29 41,33 41,48 41,48 41,48 41,53 41,58	81,0 81,1 81,2 81,3 81,4 81,5 81,6 81,7 81,8 81,9	1,42258 1,42325 1,42393 1,42460 1,42528 1,42595 1,42663 1,42731 2,42798 1,42866	43,60 43,65 43,70 43,75 43,80 43,85 43,89 43,94 43,99 44,04	86,0 86,1 86,2 86,3 86,4 86,5 86,6 86,7 86,8 86,9	1,45678 1,45748 1,45817 1,45887 1,45956 1,46095 1,46165 1,46235 1,46304	46,02 46,07 46,12 46,17 46,22 46,26 46,31 46,36 46,41 46,46

Gewichts- prozente Zucker	Speci-	Grade Beaumé	Gewichts- prozente Zucker	Speci-	Grade Beaumé	Gewichts- prozente Zucker	Speci-	Grade Beaumé
nach	fisches	ğ	nach	fisches	Be	nach	fisches	ğ
Balling	Gewicht	ဍ	Balling	Gewicht	೨	Balling	Gewicht	يو ا
oder Gradc	(201120110	lag.	oder Grade		rac'	oder Grade		rac
Brix	 	5	Brix		ರ	Brix		5
87,0	1,46374	46,50	92,0	1,49915	48,87	97,0	1,53550	51,19
87,1	1,46444	46,55	92,1	1,49987	48,92	97,1	1,53624	51,24
87,2	1,46514	46,60	92,2	1,50058	48,96	97,2	1,53698	51,28
87,3	1,46584	46,65	92,3	1,50130	49,01	97,3	1,53772	51,33
87,4	1,46654	46,69	92,4	1,50202	49,06	97,4	1,53846	51,38
87,5	1,46724	46,74	92,5	1,50274	49,11	97,5	1,53920	51,42
87,6	1,46794	46,79	92,6	1,50346	49,15	97,6	1,53994	51,47
87,7 87,8	1,46864 1,46934	46,84 46,88	92,7 92,8	1,50419 1,50491	49,20 49,25	97,7 97,8	1,54068 1,54142	51,51 51,56
87,9	1,47004	46,93	92,9	1,50563	49,29	97,9	1,54216	51,60
88,0	1,47074	46,98	93,0	1,50633	49,34	98,0	1,54290	51,65
88,1	1,47145	47,03	93,1	1,50707	49,39	98,1	1,54365	51,70
88,2	1,47215	47,08	93,2	1,50779	49,43	98,2	1,54440	51,74
88,3	1,47285	47,12	93,3	1,50852	49,48	98,3	1,54515	51,79
88,4	1,47356	47,17	93,4	1,50924	49,53	98,4	1,54590	51,83
88,5	1,47426	47,22	93,5	1,50996	49,57	98,5	1,54665	51,88
88,6	1,47496	47,27	93,6	1,51069	49,62	98,6	1,54740	51,92
88,7	1,47567	47,31	93,7	1,51141	49,67	98,7	1,54815	51,97
88,8 88,9	1,47637 1,47708	47,36 47,41	93,8 93,9	1,51214 1,51286	49,71 49,76	98,8 98,9	1,54890 1,54965	52,01 52,06
89,0	1,47778	47,46	94,0	1,51359	49.81	99,0	1,55040	52,11
89,1	1,47849	47,50	94,1	1,51431	49,85	99,1	1,55115	52,15
89,2	1,47920	47,55	94,2	1,51504	49,90	99,2	1,55189	52,20
89,3	1,47991	47,60	94,3	1,51577	49,94	99,3	1,55264	52,24
89,4	1,48061	47,65	94,4	1,51649	49,99	99,4	1,55338	52,29
89,5	1,48132	47,69	94,5	1,51722	50,04	99,5	1,55413	52,33
89,6	1,48203	47,74	94,6	1,51795	50,08	99,6	1,55487	52,38
89,7	1,48274	47,79	94,7	1,51868	50,13 50,18	99,7	1,55562 1,55636	52,42
89,8 89,9	1,48345 1,48416	47,83 47,88	94,8 94,9	1,51941 1,52014	50,18	99,8 99,9	1,55711	52,47
90,0	1,48486	47,93	95,0	1,52087	50,27	100,0	1,55785	52,56
90,1	1,48558	47,98	95,1	1,52159	50,32	200,0	2,00.00	02,00
90,2	1,48629	48,02	95,2	1,52232	50,36			١
90,3	1,48700	48,07	95,3	1,52304	50,41			1
90,4	1,48771	48,12	95,4	1,52376	50,45			
90,5	1,48842	48,17	95,5	1,52449	50,50			
90,6	1,48913	48,21	95,6	1,52521	50,55		Ì	
90,7	1,48985	48,26	95,7	1,52593	50,59			
90,8 90,9	1,49056 1,49127	48,31 48,35	95,8 95,9	1,52665 1,52738	50,64 50,69			
91,0	1,49199	48,40	96,0	1,52810	50,73			[
91,1	1,49270	48,45	96,1	1,52884	50,78			
91,2	1,49342	48,50	96,2	1,52958	50,82			1
91,3	1,49413	48,54	96,3	1,53032	50,87			1
91,4	1,49485	48,59	96,4	1,53106	50,92			1
91,5	1,49556	48,64	96,5	1,53180	50,96			!
91,6	1,49628	48,68	96,6	1,53254	51,01 51,05			i
91,7 91,8	1,49700 1,49771	48,73 48,78	96.7 96.8	1,53328 1,53402	51,10			1
91,8 91,9	1,49771	48,82	96,9	1,53476	51,15			İ
01,0	1,30030	20,02	J ","	1,00210	02,20	1	1	i

Tabelle XIV.

Ermittelung des Extraktgehaltes klarer Dekoktions- und Infusionswürzen und entalkoholter Bierextraktlösungen nach Schultze-Ostermann. 1)

Extraktge-	t der aktge- t in	ccm titrimetr. Wtrze bei ⁰ wiegt	Extra hal	t der aktge- t in 100 cm
Mental dieser Marze Marz	Würze	Wenn 1 oklarer	dieser	
g 1,0080 2,079 1,5060 1,566 1,561 1,591 1,0060 1,561 1,591 1,0061 1,561 1,509 1,0061 1,561 1,509 1,0061 1,562 1,6061 1,563 1,64 1,0004 0,004 0,10 0,103 0,930 0,87 0,87 1,0063 1,64 1,0004 1,0060 0,16 0,166 0,166 1,0036 0,94 0,94 1,0065 1,69 1,0066 1,72 1,0007 1,0066 1,72 1,0008 1,007 1,007 1,0066 1,72 1,0008 1,007 1,0066 1,72 1,0008 1,007 1,007 1,0066	9 1,57 1,60 1,63 1,65 1,68 1,70 1,73 1,75 1,78 1,80 1,83 1,85 1,88 1,91 1,93 1,96 1,98 2,02 2,04 2,07 2,12 2,17 2,19 2,22 2,27 2,27 2,30	g 1,0090 1,0091 1,0093 1,0094 1,0096 1,0096 1,0097 1,0100 1,0101 1,0102 1,0103 1,0104 1,0105 1,0106 1,0107 1,0108 1,0109 1,0111 1,0112 1,0113 1,0114 1,0115 1,0115 1,0116 1,0117	2,61 2,64 2,66 2,69 2,71 2,74 2,76 2,79 2,82 2,84 2,87 2,89 2,92 2,94 2,97 2,99 3,02	g 2,35 2,37 2,40 2,43 2,45 2,45 2,50 2,53 2,55 2,59 2,61 2,61 2,67 2,69 2,72 2,77 2,79 2,82 2,95 2,95 2,95 2,95 2,95 2,95 2,95 2,9

¹) Diese Tabelle ist nach Trockensubstanz-Bestimmungen bei nur 70—75° und gewöhnlichem Luftdruck ermittelt, unter welchen Verhältnissen, wie H. Ellion angiebt, die Maltose nicht ihr Molekül-Krystallwasser abgiebt. Die Zahlen drücken daher nicht "Trockensubstanz" aus. H. Ellion hat eine Tabelle berechnet, welche den wirklichen Trockenextrakt (bei 97° im Vakuum) angiebt (vergl. Zeitschr. f. angew. Chemie 1890. S 294). Da letztere Tabelle bis jetzt wenig Anwendung gefunden hat, so habe ich sie nicht wieder aufgenommen.

ccm titrimetr. Wiirze bei	Extra	t der aktge- t in	un titrimetr. Vitrze bei wiegt	Extra	t der aktge- t in	titrimetr. rze bei egt	so is Extra hal		titrimetr. rze bei egt	Extra	t der aktge- t in
ecm Wd	100 g	100 ccm	1 cc 3r 7	100 g	100 ccm	1 cem titr er Würze 15° wiegt	100 g	100 ccm	nn 1 ccm titri tlarer Würze 15° wiegt	100 g	100 ccm
Wenn 1 klarer 15	dieser	Würze	Wenn klare	dieser	Würze	Wenn 1 cklarer	dieser	Würze	Wenn klar	dieser	Würze
g 1,0120 1,0121 1,0122 1,0123 1,0124	g 3,10 3,12 3,15 3,17 3,20	g 3,14 3,16 3,19 3,21 3,24	g 1,0165 1,0166 1,0167 1,0168 1,0169	g 4,26 4,28 4,31 4,34 4,36	g 4,33 4,35 4,38 4,41 4,43	g 1,0210 1,0211 1,0212 1,0213 1,0214	g 5,45 5,48 5,50 5,53 5,55	5,56 5,60 5,62 5,65 5,65	g 1,0255 1,0256 1,0257 1,0258 1,0259	g 6,58 6,61 6,63 6,66 6,69	g 6,75 6,78 6,80 6,83 6,86
1,0125 1,0126 1,0127 1,0128 1,0129	3,23 3,25 3,28 3,30 3,33	3,27 3,29 3,32 3,34 3,37	1,0170 1,0171 1,0172 1,0173 1,0174	4,39 4,42 4,44 4,47 4,50	4,46 4,50 4,52 4,55 4,58	1,0215 1,0216 1,0217 1,0218 1,0219	5,57 5,60 5,62 ō,6ỏ 5,67	5,69 5,72 5,74 5,77 5,79	1,0260 1,0261 1,0262 1,0263 1,0264	6,71 6.74 6,77 6,80 6,82	6,88 6,92 6,95 6,98 7,00
1,0130 1,0131 1,0132 1,0133 1,0134	3,35 3,38 3,41 3,43 3,46	3,39 3,42 3,46 3,48 3,51	1,0175 1,0176 1,0177 1,0178 1,0179	4,53 4,55 4,58 4,61 4,63	4,61 4,63 4,66 4,69 4,71	1,0220 1,0221 1,0222 1,0223 1,0224	5,70 5,72 5,75 5,77 5,80	5,83 5,85 5,88 5,90 5,93	1,0265 1,0266 1,0267 1,0268 1,0269	6,85 6,88 6,91 6,93 6,96	7,03 7,06 7,09 7,12 7,15
1,0136 1,0137 1,0138 1,0139 1,0140	3,48 3,51 3,54 3,56 3,59 3,61	3,53 3,56 3,59 3,61 3,64 3,66	1,0180 1,0181 1,0182 1,0183 1,0184 1,0185	4,66 4,69 4,71 4,74 4,77 4,77	4,74 4,77 4,80 4,83 4,86 4,88	1,0225 1,0226 1,0227 1,0228 1,0229 1,0230	5,82 5,84 5,87 5,89 5,92 5,94	5,95 5,97 6,00 6,02 6,06 6,08	1,0270 1,0271 1,0272 1,0273 1,0274 1,0275	6,99 7,01 7,04 7,07 7,10 7,12	7,18 7,20 7,23 7,26 7,29 7,32
1,0141 1,0142 1,0143 1,0144 1,0145	3,64 3,66 3,69 3,72 3,74	3,69 3,71 3,74 3,77 3,79	1,0186 1,0187 1,0188 1,0189 1,0190	4,82 4,85 4,88 4,90 4,93	4,91 4,94 4,97 4,99 5,02	1,0231 1,0232 1,0233 1,0234 1,0235	5,97 5,99 6,02 6,04 6,07	6,11 6,13 6,16 6,18 6,21	1,0276 1,0277 1,0278 1,0279 1,0280	7,15 7,18 7,21 7,23 7,26	7,35 7,38 7,41 7,43 7,46
1,0146 1,0147 1,0148 1,0149 1,0150	3,77 3,79 3,82 3,85 3,87	3,83 3,85 3,88 3,91 3,93	1,0191 1,0192 1,0193 1,0194 1,0195	4,96 4,98 5,01 5,03 5,06	5,05 5,08 5,11 5,14 5,16	1,0236 1,0237 1,0238 1,0239 1,0240	6,09 6,11 6,14 6,16 6,19	6,23 6,25 6,29 6,31 6,34	1,0281 1,0282 1,0283 1,0284 1,0285	7,28 7,30 7,33 7,35 7,37	7,48 7,51 7,54 7,56
1,0151 1,0152 1,0153 1,0154 1,0155	3,90 3,92 3,95 3,97	3,96 3,98 4,01 4,03	1,0196 1,0197 1,0198 1,0199	5,09 5,12 5,15 5,17	5,19 5,22 5,25 5,27	1,0241 1,0242 1,0243 1,0244	6,21 6,24 6,26 6,29	6,36 6,39 6,41 6,44	1,0286 1,0287 1,0288 1,0289	7,39 7,42 7,44 7,46	7,58 7,60 7,63 7,65 7,68
1,0156 1,0157 1,0158 1,0159	4,00 4,03 4,05 4,08 4,10	4,06 4,09 4,11 4,14 4,17	1,0200 1,0201 1,0202 1,0203 1,0205	5,20 5,23 5,25 5,28 5,30	5,30 5,34 5,36 5,39 5,41	1,0245 1,0246 1,0247 1,0248 1,0249	6,31 6,34 6,36 6,39 6,41	6,46 6,50 6,52 6,55 6,57	1,0290 1,0291 1,0292 1,0293 1,0294		7,70 7,73 7,75 7,77 7,79
1:0160 1,0161 1,0162 1,0163 1,0164	4,13 4,16 4,18 4,21 4,23	4,20 4,23 4,25 4,28 4,30	1,0205 1,0206 1,0207 1,0208 1,0209	5,33 5,35 5,38 5,40 5,43	5,44 5,46 5,49 5,51 5,54	1,0250 1,0251 1,0252 1,0253 1,0254	6,44 6,47 6,50 6,52 6,55	6,60 6,63 6,66 6,68 6,72	1,0295 1,0296 1,0297 1,0298 1,0299	7,66	7,82 7,85 7,87 7,89 7,92

						سر س					
etr.	но із	t der	etr. i	so is	t der	titrimetr. rze bei egt	so is	t der	etr. i	so is	t der
rime bei		ktge-	titrimetr. rze bei egt		ktge-	rime bei		ktge-	titrimetr. rze bei egt	Extra	-
tit rze egt	hal	t in	tit rze egt	hal	t in	tit rze egt	hal	t in	tit Irze egt	hali	in
1 ccm titrimetr. rer Würze bei 15°0 wiegt	100 g	100 ccm	1 ccm titrirer Würze 15° wiegt	100 g	100 cem	enn 1 ccm titr klarer Würze 15º wiegt	100 g	100 ccm	1 cem titri rer Würze 15° wiegt	100 g	100 ccm
Wenn 1 klarer 15	dieser	Würze	Wenn 1 klarer 15	dieser	Würze	Wenn klar	dieser	Würze	Wenn 1 klarer 15	dieser	Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0300	7,71	7,94	1,0345	8,80	9,10	1,0390	9,92	10,31	1,0435	11,03	11,51
1,0301	7,73	7,96	1,0346 1,0347	8,83 8,86	9,14 9,17	1,0391	9,95 9,97	10,34 10,36	1,0436 1,0437	11,05 11,08	11,53 11,56
1,0302 1,0303	7,75 7,77	7,98 8,01	1,0347	8,88	9,19	1,0392 1,0393	9,99	10,38	1,0438	11,10	11,59
1,0304	7,80	8,04	1,0349	8,91	9,22	1,0394	10,02	10,41		11,13	11,62
1,0305	7,82	8,06	1,0350	8,94	9,25	1,0395	10,04	10,44		11,15	11,64
1,0306	7,84	8,08	1,0351	8,97	9,28	1,0396	10,06	10,46		11,18	11,67
1,0307 1,0308	7,86 7,89	8,10 8,13	1,0352 1,0353	8,99 9,02	9,31 9,34	1,0397 1,0398	10,09	10,49 10,51	1,0442 1,0443	11,20 11,23	11,70 11,73
1,0309	7,91	8,15	1,0354	9,05	9,37	1,0399	10,13	10,53		11,25	11.75
1,0310	7,93	8,18	1,0355	9,07	9,39	1,0400	10,16	10,57	1,0445	11,28	11,78
1,0311	7,95	8,20	1,0356	9,10	9,42	1,0401	10,18	10,59	1,0446	11,30	11,80
1,0312 1,0313	7,98 8,00	8,23 8,25	1,0357 1,0358	9,13 9,15	9,46 9,48	1,0402 1,0403	10,20 10,23	10,61	1,0447 1,0448	11,33 11,35	11,84 11,86
1,0314	8,02	8,27	1,0359	9,18	9,51	1,0404	10,25	10,66		11,38	11,89
1,0315	8,04	8,29	1,0360	9,21	9,54	1,0405	10,27	10,69	1,0450	11,40	11,91
1,0316	8,07	8,33	1,0361	9,24	9,57	1,0406	10,30	10,72	1,0451	11,43	11,95
1,0317	8,09	8,35	1,0362	9,26	9,60	1,0407	10,32	10,74	1,0452	11,45	11,97
1,0318 1,0319	8,11 8,13	8,37 8,39	1,0363 1,0364	9,29 9,31	9,63 9,65	1,0408 1,0409	10,35 10,37	10,77 10,79	1,0453 1,0454	11,48	12,00 12,02
1,0320	8,16	8,42	1,0365	9,34	9,68	1,0410	10,40	10,83	1,0455	11,53	12,05
1,0321	8,18	8,44	1,0366	9,36	9,70	1,0411	10,42	10,85	1,0456	11,55	12,08
1,0322	8,20	8,46	1,0367	9,38	9,72	1,0412	10,45	10,88	1,0457	11,57	12,10
1,0323 1,0324	8,22 8,25	8,49 8,52	1,0368 1,0369	9,41 9,43	9,76 9,78	1,0413 1,0414	10,47 10,50	10,90 10,93	1,0458 1,0459	11,60 11,62	12,13 12,15
1,0325	8.27	8,54	1,0370	9,45	9,80	1,0415	10,52	10,96	1,0460	11,65	12,19
1,0326	8,29	8,56	1,0371	9,48	9,83	1,0416	10,55	10,99	1,0461	11,67	12,21
1,0327	8,32	8,59	1,0372	9,50	9,85	1,0417	10,57	11,01	1,0462	11,70	12,24
1,0328 1,0329	8,34 8,37	8,61 8,65	1,0373 1,0374	9,52 9,55	9,88 9,91	1,0418 1,0419	10,60 10,62	11,04	1,0463 1,0464	11,72	12,26 12,30
1,0330	8,40	8,68	1,0375	9,57	9,93	1.0420	10,65	11,10	1,0465	11,77	12,32
1,0331	8,43	8,71	1,0376	9,59	9,95	1,0421	10,67	11,12		11,79	12,34
1,0332	8,45	8,73	1,0377	9,62	9,98	1,0422	10,70	11,15	1,0467	11,82	12,37
1,0333 1,0 3 34	8,48 8,51	8,76 8,79	1,0378 1,0379	9,64 9,66	10,00 10,03	1,0423 1,0424	10,72 10,75	11,17	1,0468 1,0469		12,39 12.43
1,0335		8,82	1,0380	9,69	10,06	1,0425	10,77	11,23	1,0470	1 1	12,45
1,0336	8,53 8,56	8,85	1,0380	9,69	10,08	1,0426	10,77	11,25	1,0470		12,45
1,0337	8,59	8,88	1,0382	9,73	10,10	1,0427	10,82	11,28	1,0472	11,94	12,50
1,0338	8,61	8,90	1,0383	9,76	10,13 10,16	1,0428 1,0429	10,85	11,31	1,0473 1,0474	11,97 11,99	12,54 12,56
1,0339	8,64	8,93	1,0384	9,78	'	l '	1 '		1		-
1,0340 1,0341	8,67 8,70	8,96 9,00	1,0385 1,0386	9,81 9,83	10,19 10,21	1,0430 1,0431	10,90	11,37 11,40	1,0475 1,0476	12,01 12,04	12,58 12,61
1,0342	8,72	9,02	1,0387	9,85	10,23	1,0432	10,95	11,42	1,0477	12,06	12.64
1,0343	8,75	9,05	1,0388	9,88	10,26	1,0433	10,98	11,46		12,09	12,67
1,0344	8,78	9,08	1,0389	9,90	10,29	1,0434	11,00	11,48	1,0479	12,11	12,69

ccm titrimetr. Würze bei 0 wiegt	so is Extra halt	ktge-	titrimetr. rze bei egt		ktge-	titrimetr. ze bei egt	Extra	-	titrimetr. rze bei egt	Extra	t der aktge-
ccm titr Würze wiegt	100 g	100 ccm	ccm Wti	100 g	t in	ccm ti Wurze	100 g	100 ccm	wie	100 g	t in 100 ccm
Wenu 1 klarer 15	dieser	Würze	Wenn 1 klarer 15	dieser	Würze	Wenn I ccm titri klarer Würze I 15° wiegt	dieser	Würze	Wenn 1 klarer 150	dieser	Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0480	12,14	12,72	1,0525	13,24	13,94	1,0570	14,36	15,18	1,0615	15,47	16,42
1,0481	12,16	12,74	1,0526	13,26	13,96	1,0571	14,38	15,20	1,0616	15,49	16,44
1,0482	12,19	12,78	1,0527	13,29	13,99	1,0572	14,41	15,23	1,0617	15,52	16,48
1,0483	12,21	12,80	1,0528	13,31	14,01	1.0573	14,44	15,27	1,0618	15,54	16,50
1,0484	12,23	12,82	1,0529	13,34	14,05	1,0574	14,46	15,29	1,0619	15,56	16,52
1,0485	12,26	12,85	1,0530	13,36	14,07	1,0575	14,49	15,32	1,0620	15,58	16,55
1,0486	12,28	12,88	1,0531	13,38	14,09	1,0576	14,52	15,36	1,0621	15,60	16,57
1,0487	12,31	12,91	1,0532	13,41	14,12	1,0577	14,54	15,38	1,0622	15,63	16,60
1,0488	12,33	12,93	1,0533	13,43	14,15	1,0578	14,57	15,41	1,0623	15,65	16,62
1,0489	12,36	12,96	1,0534	13,46	14,18	1,0579	14,59	15,43	1,0624	15,67	16,64
1,0490	12,38	12,99	1,0535	13,48	14,20	1,0580	14,62	15,47	1,0625	15,69	16,66
1,0491	12,41	13,02	1,0536	13,51	14,23	1,0581	14,65	15,50	1,0626	15,72	16,70
1,0492	12,43	13,04	1,0537	13,53	14,26	1,0582	14,67	15,52	1,0627	15,74	16,73
1,0493	12,45	13,06	1,0538	13,56	14,29	1,0583	14,70	15,56	1,0628	15,76	16,75
1,0494	12,48	13,10	1,0539	13,58	14,31	1,0584	14,73	15,59	1,0629	15,78	16,77
1,0495	12,50	13,12	1,0540	13,61	14,34	1,0585	14,75	15,61	1,0630	15,80	16,80
1,0496	12,53	13,15	1,0541	13,63	14,37	1,0586	14,78	15,65	1,0631	15,83	16,83
1,0497	12,55	13,17	1,0542	13,66	14,40	1,0587	14,81	15,68	1,0632	15,85	16,85
1,0498	12,58	13,21	1,0543	13,68	14,42	1,0588	14,83	15,70	1,0633	15,87	16,87
1,0499	12,60	13,23	1,0544	13,71	14,46	1,0589	14,86	15,74	1,0634	15,89	16,90
1,0500	12,63	13,26	1,0545	13,73	14,48	1,0590	14,89	15,77	1,0635	15,92	16,93
1,0501	12,65	13,28	1,0546	13,76	14,51	1,0591	14,91	15,79	1,0636	15,94	16,95
1,0502	12,67	13,31	1,0547	13,78	14,53	1,0592	14,94	15,82	1,0637	15,96	16,98
1,0503	12,70	13,34	1,0548	13,81	14,57	1,0593	14,96	15,85	1,0638	15,98	17,00
1,0504	12,72	13,36	1,0549	13,83	14,59	1,0594	14,99	15,88	1,0639	16,01	17,03
1,0505	12,75	13,39	1,0550	13,86	14,62	1,0595	15,02	15,91	1,0640	16,03	17,06
1,0506	12,77	13,42	1,0551	13,88	14,64	1,0596	15,04	15,94	1,0641	16,05	17,08
1,0507	12,80	13,45	1,0552	13,91	14,68	1,0597	15,07	15,97	1,0642	16,07	17,10
1,0508	12,82	13,47	1,0553	13,93	14,70	1,0598	15,09	15,99	1,0643	16,09	17,12
1,0509	12,85	13,50	1,0554	13,96	14,73	1,0599	15,11	16,02	1,0644	16,12	17,16
1,0510	12,87	13,53	1,0555	13,98	14,76	1,0600	15,14	16,05	1,0645	16,14	17,18
1,0511	12,90	13,56	1,0556	14,01	14,79	1,0601	15,16	16,07	1,0646	16,16	17,20
1,0512	12,92	13,58	1,0557	14,03	14,81	1,0602	15,18	16,09	1,0647	16 18	17,23
1,0513	12,94	13,60	1,0558	14,06	14,84	1,0603	15,20	16,12	1,0648	16,21	17,26
1,0514	12,97	13,64	1,0559	14,08	14,87	1,0604	15,23	16,15	1,0649	16,23	17,28
1,0515	12,99	13,66	1,0560	14,11	14,90	1,0605	15,25	16,17	1,0650	16,25	17,31
1,0516	13,02	13,69	1,0561	14,13	14,92	1,0606	15,27	16,20	1,0651	16,27	17,33
1,0517	13,04	13,71	1,0562	14,16	14,96	1,0607	15,29	16,22	1,0652	16,30	17,36
1,0518	13,07	13,75	1,0563	14,18	14,98	1,0608	15,31	16,24	1,0653	16,32	17,39
1,0519	13,09	13,77	1,0564	14,21	15,01	1,0609	15,34	16,27	1,0654	16,35	17,42
1,0520 1,0521 1,0522 1,0523 1,0524	13,12 13,14 13,16 13,19 13,21	13,80 13,82 13,85 13,88 13,90	1,0565 1,0566 1,0567 1,0568 1,0569	14,23 14,26 14,28 14,31 14,33	15,03 15,07 15,09 15,12 15,15	1,0610 1,0611 1,0612 1,0613 1,0614	15,36 15,38 15,40 15,43 15,45		1,0655 1,0656 1,0657 1,0658 1,0659	16,37 16,40 16,42 16,45 16,47	17,53

Wenn 1 cem titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	Extra hal	t der aktge- t in 100 ccm	Wenn 1 ccm titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	Extra hal	at der aktge- t in 100 cm	enn 1 ccm titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	Extra hal	at der aktge- t in 100 cm	Wenn 1 ccm titrimetr. klarer Würze bei 15 0 wiegt	Extr ba	st der aktge- lt in 100 an
g	g	g	g	g	g	g g	g	g	g	g	g
1,0660	16,50	17,59	1,0705	17,59	18,83	1,0750	18,59	19,98	1,0795	19,56	21,11
1,0661	16,52	17,61	1,0706	17,61	18,85	1,0751	18,62	20,02	1,0796	19,58	21,14
1,0662	16,54	17,63	1,0707	17,63	18,88	1,0752	18,64	20,04	1,0797	19,60	21,16
1,0663	16,57	17,67	1,0708	17,66	18,91	1,0753	18,66	20,07	1,0798	19,63	21,20
1,0664	16,59	17,69	1,0709	17,68	18,93	1,0754	18,68	20,09	1,0799	19,65	21,22
1,0665	16,62	17,73	1,0710	17,70	18,96	1,0755	18,70	20,11	1,0800	18,67	21,24
1,0666	16,64	17,75	1,0711	17,72	18,98	1,0756	18,72	20,14	1,0801	19,70	21,28
1,0667	16,67	17,78	1,0712	17,75	19,01	1,0757	18,74	20,16	1,0802	19,72	21,30
1,0668	16,69	17,80	1,0713	17,77	19,04	1,0758	18,76	20,18	1,0803	19,74	21,33
1,0669	16,72	17,84	1,0714	17,79	19,06	1,0759	18,78	20,21	1,0804	19,77	21,36
1,0670	16,74	17,86	1,0715	17,81	19,08	1,0760	18,81	20,24	1,0805	19,79	21,38
1,0671	16,76	17,88	1,0716	17,84	19,12	1,0761	18,83	20,26	1,0806	19,81	21,41
1,0672	16,79	17,92	1,0717	17,86	19,14	1,0762	18,85	20,29	1,0807	19,84	21,43
1,0673	16,81	17,94	1,0718	17,88	19,16	1.0763	18,87	20,31	1,0808	19,86	21,46
1,0674	16,84	17,98	1,0719	17,90	19,19	1,0764	18,89	20,33	1,0809	19,88	21,50
1,0675	16,86	18,00	1,0720	17,93	19,22	1,0765	18,91	20,36	1,0810	19,91	21,52
1,0676	16,89	18,03	1,0721	17,95	19,24	1,0766	18,93	20,38	1,0811	19,93	21,55
1,0677	16,91	18,05	1,0722	17,97	19,27	1,0767	18,95	20,40	1,0812	19,96	21,58
1,0678	16,94	18,09	1,0723	17,99	19,29	1,0768	18,97	20,43	1,0813	19,98	21,60
1,0679	16,96	18,11	1,0724	18,02	19,32	1,0769	19,00	20,46	1,0814	20,00	21,63
1,0680	16,99	18,15	1,0725	18,04	19,35	1,0770	19,02	20,48	1,0815	20,03	21,66
1,0681	17,01	18,17	1,0726	18,06	19,37	1,0771	19,04	20,51	1,0816	20,05	21,69
1,0682	17,03	18,19	1,0727	18,08	19,39	1,0772	19,06	20,53	1,0817	20,07	21,71
1,0683	17,06	18,23	1,0728	18,11	19,43	1,0773	19,08	20,55	1,0818	20,10	21,74
1,0684	17,08	18,25	1,0729	18,13	19,45	1,0774	19,10	20,58	1,0819	20,12	21,77
1,0685	17,11	18,28	1,0730	18,15	19,47	1,0775	19,12	20,60	1,0820	20,14	21,79
1,0686	17,13	18,31	1,0731	18,17	19,50	1,0776	19,14	20,63	1,0821	20,17	21,83
1,0687	17,16	18,34	1,0732	18,20	19,53	1,0777	19,17	20,66	1,0822	20,19	21,85
1,0688	17,18	18,36	1,0733	18,22	19,55	1,0778	19,19	20,68	1,0823	20,21	21,87
1,0689	17,21	18,40	1,0734	18,24	19,58	1,0779	19,21	20,71	1,0824	20,24	21,91
1,0690 1,0691 1,0692 1,0693 1,0694	17,23 17,25 17,28 17,30 17,33	18,42 18,44 18,48 18,50 18,53	1,0735 1,0736 1,0737 1,0738 1,0739	18,26 18,29 18,31 18,33 18,35	19,60 19,64 19,66 19,68 19,71	1,0780 1,0781 1,0782 1,0783 1,0784	19,23 19,25 19,27 19,29 19,31	20,73 20,75 20,78 20,80 20,82	1,0825 1,0826 1,0827 1,0828	20,26 20,28 20,31 20,33	21,93 21,96 21,99 22,01
1,0695 1,0696 1,0697 1,0698 1,0699	17,35 17,38 17,40 17,43 17,45	18,56 18,59 18,61 18,65 18,67	1,0740 1,0741 1,0742 1,0743 1,0744	18,38 18,40 18,42 18,44 18,47	19,74 19,76 19,79 19,81 19,84	1,0785 1,0786 1,0787 1,0788 1,0789	19,33 19,36 19,38 19,40 19,42	20,85 20,88 20,90 20,93 20,95			
1,0700 1.0701 1,0702 1,0703 1,0704	17,48 17,50 17,52 17,54 17,57	18,70 18,73 18,75 18,77 18,81	1,0745 1,0746 1,0747 1,0748 1,0749	18,49 18,51 18,53 18,55 18,57	19,87 19,89 19,91 19,94 19,96	1,0790 1,0791 1,0792 1,0793 1,0794	19,44 19,46 19,49 19,51 19,53	20,98 21,00 21,03 21,06 21,08			

Tabelle XV.

Bestimmung des prozent. Trocken- und Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln aus dem spec. Gewicht nach M. Märcker, P. Behrend und A. Morgen.

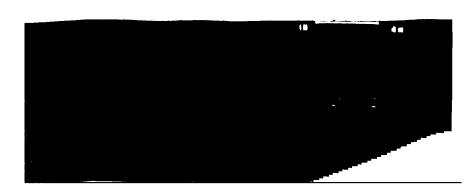
•					
Specifisches Gewicht	Trocken- substanz	Stärkemehl	Specifisches Gewicht	Trocken- substanz	Stärkemehl
	⁰ /0	7,0		7/0	10
1,080 081 082 083 084 085 086 087 088 089 1,090 091 092 093 094 095 096 097 098 099 1,100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 1,110 111 112 113 114 115 116 117 118 119	9/ ₆ 19,7 19,9 20,1 20,3 20,5 20,7 20,9 21,2 21,4 21,6 21,8 22,0 22,4 22,7 22,9 23,1 23,3 23,7 24,0 24,4 24,6 24,8 25,0 25,2 25,5 25,7 25,9 26,1 26,3 26,5 26,7 26,9 27,4 27,6 27,8 28,0	18,9 14,1 14,3 14,5 14,7 14,9 15,1 15,4 15,6 15,8 16,0 16,2 16,4 16,6 16,9 17,1 17,5 17,7 17,9 18,2 18,4 18,8 19,0 19,2 19,4 19,7 19,9 20,1 20,5 20,7 20,9 21,1 21,4 21,6 21,8 22,0 22,2	1,120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 1,130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 1,140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 1,150 151 152 153 154 155 156 157 158 159	9/ ₀ 28,3 28,5 28,7 28,9 29,1 29,3 20,5 29,8 30,0 30,2 30,4 30,6 31,0 31,3 31,5 31,7 31,9 32,1 32,3 32,5 32,8 33,4 33,6 33,8 34,1 34,3 34,5 34,7 34,9 35,1 35,4 35,6 35,8 36,0 36,2 36,4 36,6	22,5 22,7 22,9 23,1 23,3 23,5 23,7 24,0 24,2 24,4 24,8 25,2 25,5 26,7 26,3 26,5 26,5 26,7 27,2 27,4 27,6 28,0 28,3 28,7 28,9 28,3 28,7 28,9 28,9 28,9 28,9 28,9 28,9 28,9 28,9
					1

Tabelle XVI.

Bestimmung des Alkohols in Gewichts- und Vol.-Proz. aus dem spec. Gewicht nach O. Hehner (bei 15,5°).

			паси О.	Henner	(001 117,17)	•		
		,	_			_		
Spec.	Gewichts-	l .	Spec.	Gewichts-		Spec.	Gewichts-	Volum-
Gewicht	prozente	prozente			prozente		prozente	prozente
bei	absoluten	l		absoluten	absoluten		absoluten	
$15,5^{0}$	Alkohols	Alkohols	15,50	Alkohols	Alkohols	15,5°	Alkohols	Alkohols
			<u> </u>		<u> </u>			
1,0000	0,00	0,00						
0,9990	0.05	0,07	0,9959	2,33	2,93	0,9919	4,69	5,86
8 7	0,11	0,13 0,20	8 7	2,39	3,00	8	4,75	5,94
6	0,16 0,21	0,26	6	2,44 2,50	3,07 3,14	. 7 . 6	4,81 4,87	6,02 6,10
5 5	0,21	0,33	5	2,56	3,21	5	4,94	6,17
5 4 3 2	0,32	0,40	4	2,61	3,28	5 4	5,00	6,24
3	0,37	0,46	3 2	2,67	3,35	3 2	5,06	6,32
2	0,42	0.53	2	2,72	3,42	2	5,12	6,40
1	0,47	0,60	1	2,78	3,49	1	5,19	6,48
0	0,53	0,66	0	2,83	3,55	.0	5,25	6,55
0,9989	0,58	0,7 3 0,79	0,9949	2,89	3,62	0,9909	5,31	6,63
8	0,63	0,79	8	2.94	3.69	8	5,37	6.71
7	0,68	0,86	7	3,00	3,76	7	5,44	6,78
6	0,74	0,93 .	6 5 4 3 2	3,06	3,83	6	5,50	6,86
5 4	0,79	0,99	ð	3,12	3,90	5 4	5,56	6,94
3	0,84 0,89	1,06 1,13	1 1	3,18 3,24	3,98 4,05	4 2	5,62 5,69	7,01 7,09
2	0,89	1,15	9	3,24	4,05	3 2	5,75	7,09
1	1,00	1,26	1	3,35	4,20	í	5,81	7,25
Ô	1,06	1,34	Ô	3,41	4,27	Ô	5,87	7,32
0,9979	1,12	1,42	0,9939	3,47	4,34	0,9899	5,94	7,40
8	1,19	1,49	8	3,53	4.42	8	6,00	7,48
7	1,25	1.57	7	3,59	4.49	7	6,07	7,57
6	1,31	1,65 1,73	6 5 4 3	3.65	4,56	6	6,14	7,66
5	1,37	1,73	5	3,71	4,63	5 4 3	6,21	7,74
4	1,44	1.81	4	3,76	4,71	4	6,28 6,36	7,83
3	1,50	1,88	3	3,82	4,78	3	6,36	7,92
2 1	1,56	1,96 2,04	$\frac{2}{1}$	3,88	4,85 4,93	2 1	6,43 6,50	8,01
0	1,62 1,69	2,12	0	3,94 4,00	5,00	Ò	6,57	8,10 8,18
0,9969	1,75	2,20	0,9929	4,06	5,08	0,9889	6,64	8.27
ບ,ກກບກ 8	1,81	2,20	8	4,12	5,16	8	6.71	8,36
7	1,87	2,35	7	4,19	5,24	1 7	6,71 6,78	8,45
6	1,94	2,43	6	4,25	5.32	6	6,86	8.54
5	2,00	2,51	5	4.31	5,39	5	6,93	8.63
4	2,06	2,58	4	4,37	5,47	4	7,00	8.72
3	2,11	2,62	1 3	4,44	5,55	3	7,07	8.80
2	2,17	2,72	2	4,50	5,63	2	7,13	8,88
1 0	2,22	2,79	1 0	4,56	5,71	1 0	7.20	8,96
U	2,28	2,86	١ '	4,62	5,78	l ^U	7,27	9,04
			1	!	1			
			I	Ì				1
		1				1		1
	i	1	1	1	1	I	I	i

Spec.	Gewichts-	Volum-	Spec.	Gewichts-	Volum-	Spec.	Gewich
Gewicht	prozente	prozente	Gewicht	prozente	prozente	Gewicht	prozen
bei	absoluten	absoluten	bei	absoluten	absoluten	bei	absolut
15,50	Alkohols	Alkohols	15,5 °	Alkohols	Alkohols	15,50	Alkoho
10,0	TIMONO.		10,0			,	
0.0050	7.00	0.49	0.0000	10.00	19 50	0,9779	14,90
0, 9879 8	7, 33 7,40	9, 13 9,21	0,9829 8	10,92 11,00	13,52 13,62	8	15.00
7	7,47	9,29	ı Ÿ	11,08	13,71	ž	15,08
6	7,53	9,37	6	11,15	13,81	l 6	15,17
5	7,60	9,45	5	11,23	13,90	5	15,25
4	7,67	9,54	4	11,31	13,99	4	15,33
3	7,73	9,62	3	11,38	14,09	3	15,42
2	7,80	9,70	2	11,46	14,18	2	15,50
1	7,87	9,78	1	11,54	14,27	1	15,58
0	7,93	9,86	0	11.62	14,37	0	15,67
0,0869	8,00	9,95	0,9819	11,69	14,46	0,9769	15,78
8	8,07	10,03	8	11,77	14,56	8	15,88
7	8,14	10,12	7	11,85	14,65 14,74	7 6	15,92 16,00
6 5	8,21	10,21	6 5	11,92 12,00	14.84	, 5	16,08
3 1	8,29 8,36	10,30 10,38	4	12,08	14,93	4	16,1
4 3	8,43	10,47	3	12,15	15,02	ŝ	16,2
2	8,50	10,56	$\tilde{2}$	12,23	15,12	2	16,31
. 1	8,57	10,65	1	12,31	15,21	1	16,38
0	8,64	10,73	0	12,38	15,30	0	16,40
0,9859	8,71	10,82	0.9809	12,46	19,40	0,9755	16,5
8	8,79	10,91	8	12,54	15,49	8 7	16,6
7	8,86	11,00	7 6	12,62 12,69	15,58 15,68	6	16,69 16,7
6 5	8,93 9,00	11,08 11,17	5	12,09	15,77	5	16.8
4	9,07	11,26	4	12,85	15,86	4	16.9
3	9,14	11,35	3	12,92	15,96	3	17,0
2	9,21	11,44	3 2	13,00	16,05	2	17,0
1	9,29	11,52	1	13,08	16,15	1	17,1
0	9,36	11,61	0	13,15	16,24	0	17,2
0,9849	9,43	11,70	,09799	13,23	16,33	0.9749	17,3
8	9,50	11,79	8 7	13,31 13,38	16,43 16,52	8 7	17,4 17,5
7 6	9,57 9,64	11,87 11,96	6	13,46	16,61	6	17,5
5	9,71	12,05	5	13,54	16,70	5	17,6
4	9,79	12,13	4	13,62	16,80	4	17,7
ŝ	9,86	12,22	3	13,69	16,89	3 2	17,8
2	9,93	12,31	2	13,77	16,98	2	17,9
1	10,00	12,40	1	13,85	17,08	1	18,0
0	10,08	12,49	0	13,92	17,17	0	18,0
0,9839	10,15	12,58	0,9789	14,00	17,26	0,9739	18,1
8	10,23	12,68	8 7	14,09	17,37 17,48	8 7	18,2 18,3
7	10,31	12,77 12,87	6	14,18 14,27	17,40	6	18,3
6 5	10,38 10,46	12,96		14,36	17,70	5	18.4
4	10,54	13,05	4	14,45	17,81	4	18,5
3	10,62	13,15	3 2	14,55	17,92	3	18,€
2	10,69	13,24	2	14,64	18,03	2	18,6
1	10,77	13,34	1	14,73	18,14	1	18,7
0	10,85	13,43	0	14,82	18,25	0	18,8

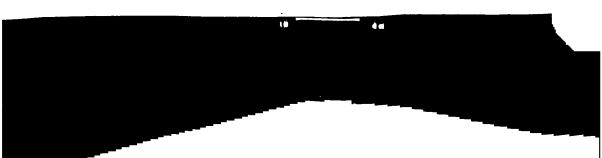


			·					
Spec.	Gewichts-	Volum-	Spec.	(iewichts-	Volum-	Spec.	Gewichts-	Volum-
Gewicht	prozente	prozente	Gewicht	prozente	prozente		prozente	prozente
bei		absoluten		absoluten		bei	absoluten	_
	Alkohols	,	15,50	Alkohols	Alkohols	15,50	Alkohols	Alkohols
10,0	7 TIKOHOIS	1 TIROIIO	1.,,.,	Mikonois	AIROHOIR	10,0	1	AIROHOR
0,9729	18,92	23,19	0,9679	22,92	27,95	0,9629	26,60	50 O-
8	19,00	23,28	8	23,00	28,04	8	26,67	3 2,27 32,34
7	19,08	23,38	7	23,08	28,13	7	26,73	32,42
6	19,17	23,48	6	23,15	28,22	6	26,80	32,50
5	19,25	23,58	ō	23,23	28,31	5	26,87	32,58
4	19,33	23,68	4	23,31	28,41	4	26,93	32,65
3	19,42	23,78	3	23,38	28,50	3	27,00	3 2,73
2 1	19,50 19,58	23,88 23,98	2 1	23,46 23,54	28,59 28,68	2 1	27,07	32,81 32,90
Ô	19,67	24,08	ĺ	23,62	28,77	0	27,14 27,21	32,98
0,9719	19,75	24,18	0,9669	23,69	28,86	0,9619	27,29	33,06
8	19,83	24,28	8	23,77	28,95	8	27,36	33,15
7	19,92	24,38	7	23,85	29,04	ž	27,43	33,23
6	20,00	24,48	6	23,92	29,13	6	27,50	33,31
5	20,08	24,58	5	24,00	29,22	5	27,57	33,39
4	20,17	24,68	4	24,08	29,31	4	27,64	33,48
3	20,25 20,33	24,78	3	24,15	29,40	3	27,71	33,56
2 1	20,55	24,88 24,98	2 1	24,23 24,31	29,49 29,58	2	27,79	33,64
ō	20,50	25,07	ĺ	24,38	29,67	1 0	27,86 27,93	33,73 33,81
0,9709	20,58	25,17	0,9659	24,46	29,76	0,9609	28,00	33,89
8	20,67	25,27	8	24,54	29,86	8	28,06	33,97
7	20,75	25,37	, ž	24,62	29,95	ž	28,12	34,04
6	20,83	25,47	6	24,69	30,04	6	28,19	34,11
5	20,92	25,57	5	24,77	30,13	5	28,25	34,18
4	21,00	25,67	4	24,85	30,22	4	28,31	34,25
3 2	21,08 21,15	25,76	3 2	24,92	30,31	3	28,34	34,33
1	21,13	25,86 25,95	' 1	25,00 25,07	30,40 30,48	2 1	28,44 28,50	34,40 34,47
Ô	21,31	26,04	ô	25,14	30,57	0	28,56	34,54
0,9699	21,38	26,13	0,9649	25,21	30,65	0,9599	28,62	34,61
8	21,46	26,22	8	25,29	30,73	8	28,69	34,69
7	21,54	26,31	7	25,36	30,82	7	28,75	34,76
6	21,62	26,40	6	25,43	30,90	6	28,81	34,83
5 4	21,69 21,77	26,49 26,58	5 4	25,50 25,57	30,98 31,07	5	28,87	34,90
3	21,85	26,67	3	25,64	31,15	4 2	28,94 29,00	34,97 35,05
2	21,92	26,77	2	25,71	31,23	3 2	29,07	35,12
1	22,00	26,86	ī	25,79	31,32	1	29,13	35,20
0	22,08	26,95	0	25,86	31,40	0	29,20	35,28
6,9689	22,15	27,04	0,9639	25,93	31,48	0,9589	29,27	35,35
8	22,23	27,13	8	26,00	31,57	8	29,33	35,43
7 6	22,31 22,38	27,22 27,31	7 6	26,07 26,13	31.65 31,72	7	29,40	35,51
5	22,36	27,40	5	26,13	31,80	6 5	29,47 29,53	35,58 35,66
4	22,54	27,49	4	26,27	31,88	4	29,60	35,74
3	22,62	27,59	3	26,33	31,96	3	29,67	35,81
2	22,69	27,68	2	26,40	32,03	2	29,73	35,89
1	22,77	27,77	1	26,47	32,11	1	29,80	35,97
0	22,85	27,86	l o	26,53	32,19	0	29,87	36,04

Spec.	Gewichts-	Volum-	0-00	C	37 - 1	G	G : 14	
Gewicht	prozente		Spec.	Gewichts-	Volum-	Spec.	Gewichts-	Volum-
bei	absoluten	prozente	Gewicht		prozente	Gewicht	prozente	prozente
		absoluten	bei	absoluten		bei	absoluten	absoluten
15,50	Alkohols	Alkohols	15,50	Alkohols	Alkohols	15,5 0	Alkohols	Alkohols
0,9579	29,93	36,12	0,9529	32,94	39,54	0,9479	35,55	42,45
8	30,00	36,20	8	33,00	39,61	8	35,60	42,51
7	30,06	36,26	7	33,06	39,68	7	35,65	42,56
6	30,11	36,32	6	33,12	39,74	6	35,70	42,62
5 4	30,17 30,22	36,39 36,45	5 4	33,18 33,24	39,81	5	35,75	42,67
3	30,28	36,51	3	33,29	39,87 39,94	4 3	35,80 35,85	42,73 42,78
2	30,33	36,57	2	33,35	40,01	2	35,90	42,84
1	30,39	36,64	1	33,41	40,07	1	35,95	42,89
0	30,44	36,70	. 0	33,47	40,14	0	36,00	42,95
0,9569	30,50	36,76	0,9519	33,53	40,20	0,9469	36,06	43,01
8	30,56	36,83	8 7	33,59	40,27	8	36,11	43,07
6	30,61 30,67	36,89 36,95	6	33,65 33,71	40,34 40,40	7 6	36,17 36,22	43,13 43,19
5	30,72	37,02	5	33,76	40,47	5	36,28	43,26
4	30,78	37,08	4	33,82	40,53	4	36,33	43,32
3	30,83	37,14	3	33,88	40,60	3	36,39	43,38
2	30,89	37,20	2	33,94	40,67	2	36,44	43,44
1 0	30,94 31,00	37,27 37,34	1 0	34,00 34,05	40,74 40,79	$\frac{1}{0}$	36,50 36,56	43,50 43,56
	· ·				·		i '	٠, ′
0,9559 8	31,06 31,12	37,41 37,48	0,9509 8	34,10 34,14	40,84 40,90	0,9459	36,61 36,67	43,63
7	31,19	37,55	7	34,19	40,95	8 7	36,72	43,69 43,75
6	31,25	37,62	6	34,24	41,00	6	36,78	43,81
5	31,31	37,69	5	34,29	41,05	5	36,83	43,87
4	31,37	37,76	4	34,33	41,11	4	36,89	43,93
3 2	31,44 31,50	37,83 37,90	3 2	34,38 34,43	41,16 41,21	3	36,94	44,00
1	31,56	37,97	1	34,48	41,21	2 1	37,00 37,06	44,06 44,12
Ō	31,62	38,04	Ô	34,52	41,32	Ô	37,11	44,18
0,9549	31,69	38,11	0,9499	34,57	41,37	0,9449	37,17	44,24
8 7	31,75 31,81	38,18 38,25	8	34,62	41,42	8	37,22	44,30
6	31,87	38,33	7 6	34,67 34,71	41,48 41,53	7 6	37,28 37,33	44,36 44,43
5	31,94	38,40	5	34,76	41,58	5	37,39	44,49
4	32,00	38,47	4	34,81	41,63	4	37,44	44,55
3 2	32,06	38,53	3	34,86	41,69	3	37,50	44,61
1	32,12	38,60	2	34,90	41,74	2	37,56	44,67
0	32,19 32,25	38,68 38,75	1 0	34,95 35,00	41,79 41,84	1 0	37,61 37,67	44,73 44,79
0,9539	32,31	38,82	0,9489	35,05	41,90	0,9439	37,72	44,86
8	32,37	38,89	8	35,10	41,95	8	37,78	44,92
7	32,44	38,96	7	35,15	42,01	7	37,83	44,98
6	32,50	39,04	6	35,20	42,06	6	37,89	45,04
5 4	32,56 32,62	39,11 39,18	5 4	35,25 35,30	42,12 42,17	5 4	37,94 38.00	45,10 45,16
3	32,69	39,25	3	35,35	42,23	3	38,06	45,10
2	32,75	39,32	. 2	35,40	42,29	2	38,11	45,28
1	32,81	39,40	1	35,45	42,34	1	38,17	45,34
0	32,87	39,47 he Stoffe, 2	0	35,50	42,40	0	38,22	45,41 50

Landwirtschaftliche Stoffe, 2 Auflage.

50



						1		
Spec.	Gewichts-	Volum-	Spec.	Gewichts-	Volum-	Smaa	Gewichts-	Volum-
-	•				ľ	Spec.	ĺ	(
(iewicht	prozente	prozente	Gewicht		prozente	Gewicht	prozente	prozente
bei	absoluten	absoluten	bei	absoluten	absoluten	bei	absoluten	absoluten
15,50	Alkohols	Alkohols	$15,5^{0}$	Alkohols	Alkohols	15,50	Alkohols	Alkohols
10,0	111KOROLO	111101101	10,0	2111011011	MIKOHOIS	10,0	MIROHOIS	ZEIROHOIS
					<u> </u>	<u> </u>		<u> </u>
			•			l		
0,9429	38,28	45,47	0,9379	40,85	48,26	0,9329	43,29	50,87
8		45,53	8	40,90	48,32	8	43,33	50,92
7	38,39	45,59	7	40,95	48,37	7	43,39	50,97
6	38,44	45,65	6	41,00	48,43	6	43,43	51,02
5	38,50	45,71	5	41,05	48,48	5	43,48	51,07
4	38,56	45,77	4	41,10	48,54	4	43,52	51,12
3	38,61	45,83	3	41,15	48,59	3	43,57	51,17
2	38,67	45,89	2	41,20	48,64	2	43,62	51,22
1	38,72	45,95	1	41,25	48,70	1	43,67	51,27
0	38,78	46,02	0	41,30	48,75	0	43,71	51,32
0.0440	00.00	40.00		·			,	
0,9419	38,83	46,08	0,9369	41,35	48,80	0,9319	43,76	51,38
8	38,89	46,14	8	41,40	48,86	8	43,81	51,43
7	38,84	46,20	7	41,45	48,91	7	43,86	51, 4 8
6	39,00	46,26	6	41,50	48,97	6	43,90	51,53
5	39,05	46,32	5	41,55	49,02	5	43,95	51,58
4	39,10	46,37	4	41,60	49,07	4	44,00	51,63
3	39,15	46,42	3	41,65	49,13	3	44,05	51,68
2	39,20	46,48	2	41,70	49,18	2	44,09	51,72
1	39,25	46,53	1	41,75	49,23	1	44,14	51,77
0	39,30	46,59	0	41,80	49,29	0	44,18	51,82
0.0100	39,35	40.01	0,9359	44.05	4094	0.0000	44.00	-40-
0,9409	39,40	46,64		41,85	49,34	0,9309	44,23	51,87
8	39,45	46,70	8	41,90	49,40	8	44,27	51,91
7		46,75	7	41,95	49,45	7	44,32	51,96
6	39,50 39,55	46,80	6	42,00	49,50	6	44,36	52,01
5 4		46,86	5	42,05	49,55	5	44,41	52,06
3	39,60	46,91	4 3	42,10	49,61	4	44,46	52,10
2	39,65 39,70	46,97 47,02	2	42,14	49,66	3	44,50	52,15
1	39,75	47,02 47,08	1	42,19	49,71	2	44,55	52,20
0				42,24	49,76	1	44,59	52,25
U	39,80	47,13	0	42,29	49,81	0	44,64	52,29
0,9399	39,85	47,18	0,9349	42,33	49,86	0,9299	44,68	52,34
8	39,90	47,24	8	42,38	49,91	8	44,73	52,39
7	39,05	47,29	7	42,43	49,96	7	44,77	52,35 52,44
6	40,00	47,35	6	42,48	50,01	6	44,82	52,48
š	40,05	47,40	5	42,52	50,06	5	44.86	52,53
4	40,10	47,45	4	42,57	50,11	4	44,91	52,58
$\bar{3}$	40,15	47,51	â	42,62	50,16	3	44,96	52,63
2	40,20	47,56	2	42,67	50,21	2	45,00	52,68
1		47,62	1	42,71	50,26	1	45,05	52,72
0	40,30	47,67	Ō	42,76	50,31	Ô	45,09	52,77
	-				·		1	~~,·•
0,9389	40,35	47,72	0,9339	42,81	50,37	0,9280	45,55	53,24
8	40,40	47,78	8	42,86	50,22	70	46,00	53,72
7	40,45	47,83	7	42,90	50,47	60	46,46	54,19
6	40,50	47,89	6	42,95	50,52	50	46,91	54,66
5	40,55	47,94	5	43,00	50,57	40	47,36	55,13
4	40,60	47,99	4	43,05	50,62	30	47,82	55,60
3		48,05	3	43,10	50,67	20	48,27	56,07
2		48,10	2	43,14	50,72	10	48,73	56,54
1		48,16	1	43,19	50,77	00	49,16	56,98
0	40,80	48,21	0,	43,24	50,82			,

Spec.	Gewichts-	Volum-	Spec.	(tewichts-	Volum-	Spec.	Gewichts-	Volum-
Gewicht	prozente	prozente	Gewicht	[prozente	Gewicht		
bei	absoluten	absoluten	•	_	-	1	. •	prozento
15,5°			bei 1550	absoluten	absoluten	bei	absoluten	absoluter
15,5°	Alkohols	Alkohols	15,50	Alkohols	Alkohols	15,5 °	Alkohols	Alkohols
0.0100	10.61	E7 45	co	60 90	E- 4-		00.04	00.00
0,9190 80	49,64 50,09	57,45 $57,92$	60 50	68,38 68,79	75,45 75,83	30 20	86,04	90,29
70	50,52	58,36	40	69,21	76,20	10	86,42 86,81	90,58 90,88
60	50,96	58,80	30	69,63	76,57	00	87,19	91,17
50	51,38	59,22	20	70,04	76,94	1	<u>'</u>	· ·
40	51,79	59,63	10	70,44	77,29	0,8290	87,58	91,46
30	52,23	60,07	00	70,84	77,64	80	87,96	91,75
26	52,58	60,52	0,8690	71,25	78,00	70 6 0	88,36 88,76	92,05 92,3 6
10 00	53,13 53,57	60,97 $61,40$	80	71,67	78,36	50	89,16	92,66
00	30,31	01,40	70	72,09	78,73	40	89,54	92,94
0,9090	54,00	61,84	60	72,52	79,12	30	89,92	93,23
80	54,48	62,31	5 0	72,96	79,50	20	90,29	93,49
70	54,95	62,79	40	73,38	79,86	10	90,64	93,75
60	55,41	63,24	30	73,79	80,22	00	91,00	94,00
50 40	55,86 56,32	63,69 64,14	20 10	74,23 74,68	80,60	0,8190	91,36	94,26
30	56,77	64,58	00	75,14	81,00 81,40	80	91,71	94,51
20	57,21	65,01	l	10,11	01,10	70	92,07	94,76
10	57,63	65,41	0,8590	75,59	81,80	60	92,44	95,03
00	58,05	65,81	80	76,04	82,19	50	92 81	95,29
0.000	50 50	00.05	70	76,46	82,54	40	93,18	95,55
0,8990 80	58,50 58,95	66,25 66,69	60 50	76,88 77,29	82,90 83,25	30	93,55	95,82
70	59,39	67,11	40	77,71	83,60	20 10	93,92 94,28	96,08 96,32
60	59,83	67,53	30	78,12	83,94	00	94,62	96,55
50	60,26	67,93	20	78,52	84,27			
40	60,67	68,33	10	78,92	84,60	0,8090 80	94,97 95,32	96,78 97,02
30	61,08	68,72	00	79,32	84,93	70	95,68	97,27
20	61,50	69,11	0,8490	79,72	85,26	60	96,03	97,51
10 00	61,92 62,36	69,50	80	80,13	85,59	50	96,37	97,73
•	02,30	69,92	70	80,54	85,94	40	96,70	97,94
0,8890	62,82	70,35	60	80,96	86,28	30	97,03	98,16
80	63,26	70,77	50	81,36	86,61	20	97,37	98,37
70	63,70	71,17	40	81,76	86,93	10	97,70	98,59
60	64,13	71,58	30	82,15	87,24	00	98,03	98,80
50 40	64,57 65,00	71,98 72,38	20 10	82,54	87,55 87,85	0,7990	98,34	98,98
30	65,42	72,77	00	82,92 83,31	87,85 88,16	80	98,66	99,16
20	65,83	73,15	00	(.,,,,,,	00,10	70	98,97	99,35
10	66,26	73,54	0,8390	83,69	88,46	60 50	99,29 99,61	99,55 99,75
00	66,70	73,93	80	84,08	88,76	40	99,94	99,96
0.0500	05.10		70	84,48	89,08			
0,8790 80	67,13	74,33	60	84,88	89,39	0,7939	99,97	99,98
70	67,54 67,96	74,70 75,08	50 40	. 85,27 85,65	89,70 89,99	0,7938	Absolute 100,00	Alkohol 100,00
	,	, 		1	,	-,5		
			l					50*

Tabelle XVII.

Ermittelung des Alkoholgehaltes. Aus K. Windisch. Alkoholtafel. Berlin 1893.

		A	us K. W	indisc	h. Al	koholtafel	. Ber	lin 189	3.		
Specifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Specifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Specifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Specifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol
1,0000	0,00	0,00									
0,9999 8 7 6 5 4 3 2 1 0 0,9989 8 7 6 6 5 4 3 2 1 0 0 0,9979 8 7 6 5 4 3 2 1 0 0,9969 8 7 6 6 5	0,05 0,11 0,16 0,21 0,26 0,32 0,47 0,53 0,58 0,64 0,69 0,74 0,85 0,90 0,96 1,01 1,06 1,12 1,17 1,22 1,28 1,33 1,39 1,44 1,50 1,55 1,60 1,66 1,71 1,77 1,82	0,07 0,13 0,20 0,27 0,33 0,40 0,53 0,60 0,67 0,83 1,00 1,07 1,14 1,20 1,27 1,34 1,41 1,48 1,54 1,61 1,68 1,75 1,88 1,95 2,02 2,30 2,30 2,30 2,30 2,44 2,51	09,954 3 2 1 0 0,9949 8 7 6 5 4 3 2 1 0 0,9939 8 7 6 5 4 3 2 1 0 0,9949 8 7 6 5 4 3 2 1 0 0 0,9929 8 7 6 6 5 6 6 7 6 6 7 6 6 7 6 7 6 7 6 7 6	2,55 2,66 2,77 2,82 2,88 4,90 3,123 3,46 2,88 4,17 3,46 3,58 4,17 4,23 4,41 4,47 4,47	3,14 3,21 3,28 3,35 3,49 3,56 3,64 3,71 3,85 3,93 4,00 4,07 4,14 4,22 4,29 4,36 4,43 4,58 4,65 4,73 4,88 4,95 5,18 5,18 5,18 5,18 5,18 5,18 5,18 5,1	0,9909 87 65 43 21 0 0,9899 87 66 54 32 10 0,9889 87 65 43 21 0 0,9889 87 65 54 55 43 21 0 0,9889 87 65 65 65 65 65 65 65 65 65 65	5,14 5,20 5,26 5,32 5,38 5,45 5,57 5,64 5,70 5,83 5,95 6,02 6,14 6,27 6,47 6,53 6,56 6,63 6,79 6,686 6,93 6,712 7,126 7,126 7,133	6,47 6,55 6,63 6,71 6,79 6,86 6,94 7,02 7,10 7,18 7,26 7,34 7,42 7,50 7,58 7,66 7,74 7,82 7,90 8,07 8,15 8,31 8,40 8,48 8,56 8,64 8,73 8,98 8,98 8,98 8,98 8,98 8,98 8,98 8,9	0,9864 3 2 1 0 0,9859 8 7 6 5 4 3 2 1 0 0,9849 8 7 6 5 4 3 2 1 0 0,9859 8 7 6 5 4 3 2 1 0 0,9859 8 7 6 5 6 5 6 5 6 7 6 6 7 6 6 7 6 6 7 6 7	8,07 8,14 8,21 8,28 8,35 8,49 8,56 8,63 8,70 8,77 8,84 8,91 8,98 9,06 9,13 9,20 9,27 9,34 9,42 9,49 9,56 9,63 9,70 9,78 9,85 9,99 10,07 10,14 10,22 10,29 10,44 10,52	10,35 10,43 10,52
4 3 2 1 0	1,88 1,93 1,99 2,04 2,10 2,16	2,44 2,51 2,58 2,65 2,72	0,9919 8 7	4,53 4,59 4,65 4,71	5,70 5,78 5,86 5,93 6,01	4 3 2 1 0	7,26 7,33 7,39 7,46 7,53 7,60 7,66	9,32 9,40 9,48 9,57 9,66	0,9829 8 7 6	10,59 10,66 10,74 10,81 10,89	13,34 13,44 13,53
0,9959 8 7 6 5	2,21 2,27 2,32 2,38 2,43	2,79 2,86 2,93 3,00 3,07	6 5 4 3 2 1	4,77 4,83 4,89 4,95 5,01 5,08	6,01 6,09 6,16 6,24 6,32 6,40	0,9869 8 7 6 5	7,73 7,80 7,87 7,94 8,00	9,74 9,83 9,91 10,00 10,09	5 4 3 2 1 0	10,89 10,96 11,04 11,12 11,19 11,27	13,63 13,72 13,82 13,91 14,01 14,10 14,20

Specifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Specifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Specifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Specifisches Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol
0,9819 8 7 6 5 4 3 2 1	11,34 11,42 11,49 11,57 11,65 11,72 11,80 11,88 11,96 12,03	14,29 14,39 14,48 14,58 14,68 14,77 14,87 14,97 15,07 15,16	0,9769 8 7 6 5 4 3 2 1	15,27 15,35 15,43 15,51 15,69 15,67 15,75 15,83 15,91 15,99	19.24 19,34 19,44 19,55 19,65 19,75 19,85 19,95 20,05 20,15	0,9719 8 7 6 5 4 3 2 1	19,22 19,30 19,37 19,45 19,53 19,60 19,68 19,76 19,83 19,91	24,22 24,32 24,41 24,51 24,60 24,70 24,80 24,89 24,99 25,08	0,9669 8 7 6 5 4 3 2 1	22,89 22,96 23,03 23,10 23,17 23,24 23,31 23,38 23,45 23,52	28,85 28,94 29,03 29,11 29,20 29,29 29,38 29,46 29,55 29,64
0,9809 8 7 6 5 4 3 2 1	12,11 12,19 12,27 12,34 12,42 12,50 12,58 12,65 12,73 12,81	15,26 15,36 15,46 15,55 15,65 15,75 15,85 15,95 16,04 16,14	0,9759 8 7 6 5 4 3 2 1	16,07 16,15 16,23 16,31 16,39 16,47 16,55 16,63 16,71 16,79	20,25 20,35 20,45 20,55 20,65 20,75 20,86 20,96 21,06 21,16	0,9709 8 7 6 5 4 3 2 1	19,98 20,06 20,13 20,21 20,28 20,36 20,43 20,51 20,58 20,66	25,18 25,27 25,37 25,47 25,56 25,66 25,75 25,84 25,94 26,03	0,9659 8 7 6 5 4 3 2 1	23,59 23,65 23,72 23,79 23,86 23,93 23,99 24,06 24,13 24,19	29,72 29,81 29,89 29,98 30,06 30,15 30,23 30,32 30,40 30,49
0,9799 8 7 6 5 4 3 2 1	12,89 12,97 13,05 13,13 13,20 13,28 13,36 13,44 13,52 13,60	16,24 16,34 16,44 16,54 16,64 16,74 16,84 16,94 17,04 17,14	0,9749 8 7 6 5 4 3 2 1	16,87 16,95 17,03 17,11 17,19 17,27 17,35 17,42 17,50 17,58	21,26 21,36 21,46 21,56 21,66 21,76 21,86 21,96 22,06 22,16	0,9699 8 7 6 5 4 3 2 1	20,73 20,81 20,88 20,96 21,03 21,10 21,18 21,25 21,32 21,40	26,13 26,22 26,31 26,41 26,50 26,59 26,69 26,78 26,87 26,96	0,9649 8 7 6 5 4 3 2 1	24,26 24,33 24,39 24,46 24,53 24,59 24,66 24,73 24,79 24,85	30,57 30,66 30,74 30,82 30,91 30,99 31,07 31,16 31,24 31,32
0,9789 8 7 6 5 4 3 2 1	13,68 13,76 13,84 13,92 14,00 14,08 14,15 14,23 14,31 14,39	17,24 17,34 17,44 17,54 17,64 17,74 17,84 17,94 18,04 18,14	0,9739 8 7 6 5 4 3 2 1	17,66 17,74 17,82 17,90 17,98 18,05 18,13 18,21 18,29 18,37	22,26 22,35 22,45 22,55 22,65 22,75 22,85 22,95 23,05 23,14	0,9689 8 7 6 5 4 3 2 1	21,47 21,54 21,61 21,69 21,76 21,83 21,90 21,97 22,05 22,12	27,05 27,14 27,24 27,33 27,42 27,51 27,60 27,69 27,78 27,87	0,9639 8 7 6 5 4 3 2 1	24,92 24,99 25,05 25,12 25,18 25,25 25,31 25,37 25,44 25,50	31,41 31,49 31,57 31,65 31,73 31,81 31,89 32,06 32,14
0,9779 8 7 6 5 4 3 2 1	14,63 14,71 14,79 14,87 14,95 15,03 15,11	18,24 18,34 18,44 18,54 18,64 18,74 18,84 18,94 19,04	0,9729 8 7 6 5 4 3 2 1	18,45 18,52 18,60 18,68 18,76 18,84 18,91 18,99 19,07 19,14	23,44 23,54 23,63 23,73 23,83 23,93 24,02	0,9679 8 7 6 5 4 3 2 1	22,19 22,26 22,33 22,40 22,47 22,54 22,61 22,68 22,75 22,82		0,9629 8 7 6 5 4 3 2 1	25,56 25,63 25,69 25,76 25,82 25,88 25,95 26,01 26,07 26,13	32,22 32,30 32,38 32,46 32,54 32,62 32,70 32,78 32,85 32,93

Tabelle XVIII.

(Zur Ermittelung der Zahl E, welche für die Wahl des bei der Extraktbestimmung des Weines anzuwendenden Verfahrens massgebend ist.)

Nach den Angaben der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Kommission berechnet im Kaiserlichen Gesundheitsamt.

		ım Ka	nscritchen	Gesundneits	ш.		
x	E	х	E	x	E	x	E
1,0000	0,00	1,0050	1 99	1,0100	2,58	1,0150	3,87
1,0000	0,03	1,0000	1,29 1,32 1,34	1,0100	2,61	1,0130	3,90
2	0,05	9	1 34	$\frac{1}{2}$	2,63	2	3,93
3	0,08	1 2 3 4	1,37	3	2,66	2	3,95
4	0,10	1	1,39	4	2,69	3 4	3,98
5	0,13	5	1,42	5	2,71	5	4,00
5 6 7	0,15	, š	1,45	l š	2,74	6	4,03
7	0,18	Ž	1,47	6 7	2,76	7	4,06
8	0,20	5 6 7 8	1,50	8	$\frac{2,79}{2,79}$	-8	4,08
9	0,23	9	1,52	ğ	2,82	ğ	4,11
1 0010			ł	_	•		
1,0010	0,26	1,0060	1,55	1,0110	2,84	1,0160	4,13
$egin{array}{cccc} & 1 & \\ & 2 & \end{array}$	0,28 0,31	1	1,57 1,60	1	2,87	1	4,16
2	0,31	2	1,60	2	2,89	2 3	4,19
3 4	0,34	٩	1,63	3 4	2,92	3	4,21
5	0,38	5	1,65	4	2,94	4	4,24
5 6	0,35	2 3 4 5 6	1,68 1,70	5 6	2,97	5 6	4,26
7	0,41	7	1,73	7	3,00	7	4,29 4,31
8	0,44	8	1,76	8	3,02 3,05	8	4,34
9	0,49	9	1,78	9	3,05	9	
			,	i		1	4,37
1,0020	0,52	1,0070	1,81	1,0120	3,10	1,0170	4,39
1	0,54	1	1,83 1,86	1	3,12	1	4,42
2	0,57	2	1,86	2	3,15	2 3	4,44
2 3 4 5 6	0,59	2 3 4	1,88	3	3,18	3	4,47
4	0,62	4	1,91	4	3,20	4	4,50
5	0,64	5 6	1,94	5	3,23	5 6 7	4,52
7	0,67	7	1,96	6	3,26	6 1	4,55
(0,69	1	1,99	7	3,28	I 3 1	4,57
8 9	0,72 0,75	8 9	2,01 2,04	8 9	3,31	8	4,60
1				1	3,33	9	4,63
1,0030	0,77	1,0080	2,07	1,0130	3,36	1,0180	4.65
1	0,80	1	2,09	1	3,38	1	4,68
2	0,82		2,12	2	3,41	2 3	4,70
3	0,85	١	2,14	3 4	3,43	3	4,73
4 5	0,87	2 3 4 5 6 7	2,17		3,46	4	4,75
6	0,90 0,93	3 2	2,19 2,22	5	3,49	5	4,78
7	0,95	7	2,22	6 7	3,51	6	4,81
8	0,98	8	2,25	8	3,54	7	4,83
9	1,00	9	2,30	9	3,56 3,59	8 9	4,86
1				•			4,88
1,0040	1,03	1,0090	2,32	1,0140	3,62	1,0190	4,91
1	1,05	1	2,35	1	3,64	1 1	4,94
2	1,08	2 · 3 4	2,38	2	3,67	2 3 4	4,96
3 4	1,11	. 3	2,40	3	3,69	3	4,99
4	1,13	4	2,43	4	3,72	4	5,01
5 6	1,16 1,18	e e	2,45	5	3,75	5	5,04
7	1,18	7	2,48 2,50	6 7	3,77	6 7	5,06
8	1,21	5 6 7 8	2,50 2,53	8	3,80	8	5,09
9	1,26	9	$\frac{2,55}{2,56}$	9	3,82 3,85	9	5,11
••	ا ۵۰۰	٠	-,00	ָ ל	9,09	ן ק	5,14

1 5,45 1 7,01 1 8,56 1 2 5,48 2 7,03 2 8,59 2 3 5,51 3 7,06 3 8,61 3 4 5,53 4 7,08 4 8,64 4 4 5 5,56 5 7,11 5 8,66 5 6 5,58 6 7,13 6 8,69 6 7 5,61 7 7,16 7 7,16 7 8,72 7 7 8 5,64 8 7,19 8 8,74 8 9 5,66 9 7,21 9 8,77 9 1,0220 5,69 1,0280 7,24 1,0340 8,79 1,0400 1 5,71 1 7,26 1 8,82 1 2 5,74 2 7,29 2 8,85 2 3 5,77 3 7,32 3 8,87 3 4 5,79 4 7,34 4 4 8,90 4 5 5,82 5 7,37 5 8,92 5 6 5,84 6 7,39 6 8,95 6 6 5,84 6 7,39 6 8,95 6 6 5,84 6 7,39 6 8,95 6 6 5,84 6 7,39 6 8,95 6 6 5,84 6 7,39 6 8,95 6 6 5,84 6 7,39 6 8,95 6 6 5,84 6 7,39 6 8,95 6 6 5,84 6 7,39 6 8,95 6 6 5,84 6 7,39 6 8,95 6 6 7 5,87 7 7,42 7 7 9 9,03 9 1,0230 5,94 1,0290 7,50 1,0350 9,05 1,0410 1 5,97 1 7,52 1 9,08 1 2 6,00 2 7,55 2 9,10 2 3 6,02 3 7,58 3 9,13 3 4 6,05 4 7,60 4 9,16 4 5 6 6,10 6 7,65 6 6 7,65 6 6 9,21 6 6 7 6,12 7 7,68 7 9,23 7 7 8 6,15 8 7,70 8 9,26 8 9 6,18 9 7,73 9 9,29 9 1,040 1 6,23 1 7,76 1,0360 9,31 1,0420 1 6,23 1 7,78 1 9,36 2 3 6,28 3 7,83 3 9,39 3 3 4 6,25 2 7,81 2 9,36 2 3 6,28 3 7,83 3 9,39 3 3 4 6,31 4 7,86 4 9,42 4 4 5 6,33 5 5 9,44 5 5 6,44	Е	х	E	X	E	x	E	x
2	9,83		8,27		6,72	1,0260	5,17	
5 5,30 5 6,85 5 8,40 5 6 6,32 6 6,88 6 8,43 6 7 5,35 7 6,90 7 8,46 7 8 5,38 8 6,93 8 8,48 8 9 5,40 9 6,95 9 8,51 1,0390 1 5,45 1 7,01 1 8,56 1 2,03 2 8,59 2 3 5,51 3 7,06 3 8,61 3 3 6,61 3 4 4,553 4 7,08 4 8,64 4 4 5,53 4 7,08 4 8,64 4 4 5,53 4 7,08 4 8,64 4 4 5,56 6 7,11 5 8,66 5 6 6 5,64 8 7,19 8 8,74 8 9,64 8 <	9,86 9,88		8,30	1			5,19	
5 5,30 5 6,85 5 8,40 5 6 6,32 6 6,88 6 8,43 6 7 5,35 7 6,90 7 8,46 7 8 5,38 8 6,93 8 8,48 8 9 5,40 9 6,95 9 8,51 1,0390 1 5,45 1 7,01 1 8,56 1 2 5,48 2 7,03 2 8,59 2 3 5,51 3 7,06 3 8,61 3 4 5,53 4 7,08 4 8,64 4 5 5,56 5 7,11 5 8,66 5 6 5,58 6 7,13 6 8,69 6 7 5,61 7 7,16 7 8,72 7 8 5,64 8 7,19 8 <td>9,91</td> <td>3</td> <td>8,35</td> <td>3</td> <td></td> <td>3</td> <td></td> <td>2</td>	9,91	3	8,35	3		3		2
5 5,30 5 6,85 5 8,40 6 7 5,35 7 6,90 7 8,46 7 8 5,38 8 6,93 8 8,48 8 9 5,40 9 6,95 9 8,51 1,0390 1,0210 5,43 1,0270 6,98 1,0330 8,53 1,0390 1 5,45 1 7,01 1 8,56 2 2 5,48 2 7,03 2 8,59 2 3 5,51 3 7,06 3 8,61 3 4 5,53 4 7,08 4 8,64 4 5 5,56 5 7,11 5 8,66 5 6 5,58 6 7,13 6 8,69 6 7 5,61 7 7,16 7 8,72 7 8 5,66 9 7,21 </td <td>9,93</td> <td>4</td> <td>8,38</td> <td>4</td> <td>6,82</td> <td>4</td> <td></td> <td>4</td>	9,93	4	8,38	4	6,82	4		4
8 5,38 8 6,95 9 8,48 8 9 5,40 9 6,95 9 8,53 1,0390 1 5,45 1 7,01 1 8,56 1 2 5,48 2 7,03 2 8,59 2 3 5,51 3 7,06 3 8,61 4 4 5,53 4 7,08 4 8,64 4 5 5,56 5 7,11 5 8,66 5 6 5,58 6 7,13 6 8,69 6 7 5,61 7 7,16 7 8,71 8 8,74 8 9 5,64 8 7,19 8 8,74 8 9 1,0220 5,69 1,0280 7,24 1,0340 8,79 1,0400 1 5,71 1 7,26 1 8,82 2 3	9,96	5		5		5	5,30	5
8 5,38 8 6,95 9 8,48 8 9 5,40 9 6,95 9 8,53 1,0390 1 5,45 1 7,01 1 8,56 1 2 5,48 2 7,03 2 8,59 2 3 5,51 3 7,06 3 8,61 4 4 5,53 4 7,08 4 8,64 4 5 5,56 5 7,11 5 8,66 5 6 5,58 6 7,13 6 8,69 6 7 5,61 7 7,16 7 8,71 8 8,74 8 9 5,64 8 7,19 8 8,74 8 9 1,0220 5,69 1,0280 7,24 1,0340 8,79 1,0400 1 5,71 1 7,26 1 8,82 2 3	9,99 10,01	6 7		6		6	5,32	6
9 5,40 9 6,95 9 8,51 9 1,0210 5,43 1,0270 6,98 1,0330 8,53 1,0390 1 5,45 1 7,01 1 1 8,59 2 3 5,51 3 7,06 3 8,61 3 4 5,53 4 7,08 4 8,64 4 5 5,56 5 7,11 5 8,64 5 6 5,58 6 7,13 6 8,69 6 7 5,61 7 7,16 7 8,72 7 8 5,64 8 7,19 8 8,72 7 9 5,66 9 7,21 9 8,77 9 1,0220 5,69 1,0280 7,24 1,0340 8,79 1,0400 1 5,71 1 7,29 2 8,85 2 1 3	10,04			8		8		8
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,06					ğ		9
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,09		8,53		6,98	1,0270	5,43	1,0210
3 5,51 3 7,06 3 8,61 3 4 5,53 4 7,08 4 8,64 4 5 5,56 5 7,11 5 8,66 5 6 5,58 6 7,13 6 8,69 6 7 5,61 7 7,16 7 8,72 7 8 5,64 8 7,19 8 8,72 7 8 5,66 9 7,21 9 8,77 9 1,0220 5,69 1,0280 7,24 1,0340 8,79 1,0400 1 5,71 1 7,26 1 8,82 1 2 5,74 2 7,29 2 8,85 2 3 5,77 3 7,32 3 8,87 3 4 5,79 4 7,37 5 8,92 5 6 5,84 6 7,39	10,11	1	8,56	1				
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,14 $10,17$	3		3		2 3		2 3
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,19	4		4		4		4
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,22	5	8,66	5		5	5,56	5
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,25 10,27	6 7	8,69	6		6		6
9 5,66 9 7,21 9 8,77 9 1,0220 5,69 1,0280 7,24 1,0340 8,79 1,0400 1 5,71 1 7,26 1 8,82 1 2 5,74 2 7,29 2 8,85 2 3 5,77 3 7,32 3 8,87 3 4 5,79 4 7,34 4 8,90 4 5 5,82 5 7,37 5 8,92 5 6 5,84 6 7,39 6 8,95 6 7 5,87 7 7,42 7 8,97 7 8 5,89 8 7,45 8 9,00 8 9 5,92 9 7,47 9 9,03 9 1,0230 5,94 1,0290 7,50 1,0350 9,05 1,0410 1 5,97 1 7,52 1 1 9,08 1 2 6,00 2	10,30		8.74			8		8
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,32		8,77			9		9
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,35		8,79	1,0340	7,24	1,0280	5,69	1,0220
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,37					1	5,71	1
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,40 10,43	3		2 2		2	5,7 1	2
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,45	4	8,90	4		4		4
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,48	5	8,92	5	7,37	5	5,82	5
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,51 10,53	6 7		6			5,84	6
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,56					8		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,58					9	5,92	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,61	1,0410	9,05	1,0350				
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,63			1		1	5,97	1
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,66 10,69	2 2		2 2		2		2
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,71	4		4		4	6,02 6,05	3 4
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,74	5	9,18	5	7,63	5		5
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,76 10,79	6	9,21	6		6		6
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,73		9,25 9.26			8	6,12 6.15	7
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,84		9,29	ğ		9		9
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,87	1,0420	9,31	1,0360				
$egin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	10,90	1	9,34			1	6,23	1
$egin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	10,92 10,95	3		2		2	6,25	2
5 6,33 5 7,89 5 9,44 5	10,97	4		4		4	6,26 6,31	3 1
	11,00	5	9,44	5		5		5
	11,03 11,05	6		6		6	6,36	6
0 0 7 07 0 0 59 0 8	11,08		9,49	8	7,9 4	7	0.14	
	11,10		9,55	9	7.99	9		9
1.0250 6.46 1.0310 8.02 1.0370 9,57 1,0430	11,13	1,0430	9,57					
1 6.49 1 1 8.04 1 9.60 1	11,15		9,60	1	8,04	1	6,49	1
$2 \mid 6.51 \mid 2 \mid 8.07 \mid 2 \mid 9.62 \mid 2 \mid$	11,18 11,21	2 2	9,62 9.85	$\frac{2}{2}$		$\frac{2}{2}$	6,51	2
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11,23	4	9,68	5 4		3 1	6,54 6.56	3
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11,26	5	9,70	5		5	6,59	5
6 6,62 6 8,17 6 9,73 6	11,28	6	9,73	6	8,17	6	6,62	6
1 0,0 = 1 1,7 = 1	11,31 11,34					7	6,64	7
$egin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	11,36	9				9	6.70	

	73		l +-				
x	E	X	E	X	Е	Х	Е
1,0440	11,39	1,0500	12,95	1,0560	14,51	1,0620	16,07
1 2	11,42	1	12,97	1	14,54	1	16,10
3	11,44 11,47	2 3	13,00 13,03	2 3	14,56 14,59	2 3	16,13
4	11,49	4	13,05	4	14,61	4	16,15 16,18
5	11,52	5	13,08	5	14,64	5	16,21
6	11,55	5 6	13,10	6	14,67	6	16,23
7	11,57	7	13,13	7	14,69	7	16,26
8	11,60	. 8	13,16	8	14,72	8	16,28
9	11,62	9	13,18	9	14,74	9	16,31
1,0450	11,65	1,0510	13,21	1,0570	14,77	1,0630	16,33
$\begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array}$	11,68 11,70	1 9	13,23 13,26	1 2	14,80 14,82	1	16,36
3	11,73	2 3 4	13,29	3	14,85	2 3	16,39 16,41
4	11,75	4	13,31	4	14,87	4	16,41
5	11,78	5 6	13,34	5	14,90	4 5	16,47
6	11,81	6	13,36	6	14,93	6	16,49
7	11,83	1 7	13,39	7.	14,95	7	16,52
8	11,86	8	13,42	8	14,98	8	16,54
9	11,88	9	13,44	9	15,00	9	16,57
1,0460	11,91	1,0520	13,47	1,0580	15,03	1,0640	16,60
$\begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array}$	11,94 11,96	1	13,49	$\frac{1}{2}$	15,06	1	16,62
3	11,99	2	13,52 13,55	3	15,08 15,11	2 3	16,65 16,68
4	12,01	4	13,57	4	15,14	4	16,70
5	12,04	2 3 4 5 6	13,60	5	15,16	5	16,73
. 6	12,06	6	13,62	6	15,19	5 6	16,75
7	12,09	7	13,65	7	15,22	7	16,78
8	12,12	8	13,68	8	15,24	8	16,80
9	12,14	9	13,70	9	15,27	9	16,83
1,0470	12,17	1,0530	13,73	1,0590	15,29	1,0650	16,86
${\overset{1}{2}}$	12,19 12,22	1 2	13,75	$\frac{1}{2}$	15,32	1	16,88
3	12,25	3	13,78 13,81	3	15,35 15,37	2 3	16,91
4	12,27	4	13,83	4	15,40	4	16,94 16,96
5	12,30	5	13,86	5	15,42	5 `	16,99
6	12,32	5 6	13,89	6	15,45	6	17,01
7	12,35	7	13,91	7	15,48	7	17,04
8	12,38	8	13,94	8	15,50	8	17,07
9	12,40	9	13,96	9	15,53	9	17,09
1,0480	12,43	1,0540	13,99	1,0600	15,55	1,0660	17,12
$\begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array}$	12,45 12,48	1	14,01 14,04	1	15,58	1	17,14
3	12,51	2 3 4	14,07	2 3	15,61 15,63	2 3	17,17 17,20
4	12,53	4	14,09	4	15,66	4	17,20
5	12,56	5	14,12	5	15,68	5	17,25
6	12,58	6	14,14	6	15,71	6	17,27
7	12,61	7	14,17	7	15,74	7	17.30
8	12,64	8	14,20	8	15,76	8	17,33
9	12,66	9	14,22	9	15,79	9	17,35
1,0490	12,69	1,0550	14,25	1,0610	15,81	1,0670	17,38
$\frac{1}{2}$	12,71 12,74	1	14,28	1	15,84	1	17,41
3	12,77	2	14,30 14,33	2 3	15,87 15,89	2 3	17,43
4	12,79	3 4	14,35	4	15,92	3 4	17,46 17,48
5	12,82	5	14,38	5	15,94	5	17,51
5 6	12,84	5 6	14,41	6	15,97	6	17,54
7	12,87	7	14,43	7	16,00	7	17,56
8	12,90	8	14,46	8	16,02	8	17,59
9	12,92	9	14,48	l 9	16,05	9	17,62

X	Е	x	Е	х	Е	x	E
1,0680	17,64	1,0740	19,21	1,0800	20,78	1,0860	22,36
1	17,67	1	19,23	1	20,81	1	22,38
2 3	17,69 17,72	2 3	19,26 19,29	2 3	20,83 20,86	2	22,41 $22,43$
2 3 4 5 6	17,75	4	19,31	4	20,89	3 4	22,46
5	17,77	5	19,34	5	20,91	5	22,49
6 7	17,80	6 7	19,37	6 7	20,94	6 7	22,51
8	17,83 17,85	8	19,39 19,42	8	20,96 20,99	8	22,54 22,57
9	17,88	9	19,44	ğ	21,02	ğ	22,59
1,0690	17,90	1,0750	19,47	1,0810	21,04	1,0870	22,62
1	17,93	1	19,50	1	21,07	1	22,65
$\frac{1}{2}$	17,95 17,98	2 3	19,52 19,55	2 3	21,10 21,12	2 3	22,67 22,70
4	18,01	4	19,58	4	21,12	4	22,72
5	18,03	5	19,60	5 6	21,17	5 6	22,75
6	18,06	6	19,63	6	21,20	6	22,78
7 8	18,08 18,11	7 8	19,65 19,68	7 8	21,23 21,25	7 8	22,80 22,83
9	18,14	9	19,71	ğ	21,28	9	22,86
1,0700	18,16	1,0760	19,73	1,0820	21,31	1,0880	22,88
1	18,19	1	19,76	1	21,33	1	22,91
2 3	18,22	2 3	19,79	2	21,36	2	22,93
4	18,24 18,27	4	19,81 19,84	3 4	21,38 21,41	3 4	22,96 22,99
5	18,30	5	19,86	5	21,44	l 5	23,01
6 7	18,32	6	19,89	6	21,46	6	23,04
7 8	18,35	. 8	19,92	7	21,49	7	23,07 23,09
9	18,37 18,40	. 8	19,94 19,97	8 9	21,52 21,54	8 9	23,09
1,0710	18,43	1,0770	20.00	1,0830	21,57	1,0890	23,14
1	18,45	1	20,02	1	21,59	1	23,17
2 3 4	18,48	2	20,05	2 3	21,62	2 3	23,20
3 1	18,50 18,53	3 4	20,07 20,10	3	21,65 21,67	3 4	23,22 23,25
5	18,56	5	20,10	4 5	21,70	5	23,28
6	18,58	. 6	20,15	6	21,73	6	23,30
7	18,61	7	20,18	7	21,75	7	23,33
8 9	18,63 18,66	8 9	20,20 20,23	8 9	21,78 21,80	8 9	23,35 23,38
1,0720	18,69	1,0780	20,26	1,0840	21,83	1,0900	23,41
1	18,71	1	20,28	1	21,86	1	23,43
2	18,74	2	20,31	2	21,88	2	23,46
3 4 · 5 6	18,76	3 4	20,34	3 4	21,91	3 4	23,49
. 5	18,79 18,82	5	20,36 20,39	5	21,94 21,96	5	23,51 23,54
6	18,84	6	20,41	6	21,99	5 6	23,57
7	18,87	7	20,44	7	22,02	7	23,59
8 9	18,90 18,92	8 9	20,47 20,49	8 9	22,04 22,07	· 8	23,62 23,65
1,0730	18,95	1,0790	20,52	1,0850	22,01	1,0910	23,67
1	18,97	1,0790	20,52	1,000	22,09	1,0010	23,70
2	19,00	2	20,57	2	22,15	2	23,72
3	19,03	3	20,60	3	22,17	3	23,75
4 5	19,05 19,08	4 5	20,62 20,65	4 5	22,20 22,22	4 5	23,77 23,80
6	19,10	6	20,68	6	22,25	6	23,83
7	19,13	7	20,70	7	22,28	7	23,85
8	19,16	8	20,73	8	22,30	8	23,88
9	19,18	9	20,75	9	22,33	9	23,91

x	Е	x	E	х	E	х	Е
1,0920	23,93	1,0980	25,51	1,1040	27,09	1,1100	28,67
1,0920	23,96	1,0980	25,51 25,54	1,1040	27,12	1,1100	28,70
	23,99		25,56	2	27,15	2	28,73
2 3 4	24,01	2 3	25,59	3 4	27,17	3	28,75
4	24,04	4	25,62	4	27,20	4	28,78
5	24,07	5	25,64	5	27,22	5	28,81
6	24,09	l 6	25,67	6	27,25	6	28,83
7	24,12	7	25,70	7	27,27	7	28,86
8	24,14	8	25,72	8	27,30	8	28,88
9	24,17	9	25,75	9	27,33	9	28,91
1,0930	24,20	1,0990	25,78	1,1050	27,35	1,1100	28,94
1	24,22	1 1	25,80	1 9	27,38	1 9	28,96
2 3	24,25	2 3	25,83 25,85	2 3	27,41 27,43	2	28,99 29,02
3 4	24,27 $24,30$	3 4	25,88 25,88	4	27,45 27,46	2 3 4	29,02
5	24,33	5	25,91	5	27,49	5	29.07
5 6	24,35	5 6	25,93	4 5 6	27 51	6	29,09
7	24,38	7	25,96	7	27,54	7	29,12
8	24,41	8	25,99	8	27,57	8	29,15
9	24,43	9	26,01	9	27,59	9	29,17
1,0940	24,46	1,1000	26,04	1,1060	27,62	1,1120	29,20
1	24,49	1	26,06	1	27,65	1	29,23
2	24,51	2 3	26,09	2 3 4	27,67	2	29,25
$\frac{3}{4}$	24,54	3	26,12	3	27,70	3	29,28
4	24,57	4	26,14	4	27,72	4	29,31
5	24,59	5	26.17	5 C	27,75	5 6	29,33
6 7	24,62	6 7	26,20 26,22	6 7	27,78 27,80	7	29,36 29,39
8	24,64 24,67	8	26,22 26,25	8	27,83	8.	29,41
9	24,70	9 9	26,25	9	27,86	9	29,44
1,0950	24,72	1,1010	26,30	1,1070	27,88	1.1130	29,47
1,0950	24,75	1,1010	26,30 26,33	1,1070	27,91	1.1130	29,49
2	24,78	2	26,35 26,35	2	27,93	$\hat{2}$	29,52
3	24,80	2 3	26,38	3	27,96	2 3	29,54
4	24,83	4	26,41	4	27,99	1 4	29,57
5	24,85	5	26,43	5	28,01	5	29,60
6	24,88	6	26,46	6	28,04	6	29,62
7	24,91	7	26,49	7	28,07	7	29,65
8	24,93	8	26,51	8	28,09	8	29,68
9	24,96	9	26,54	9	28,12	9	29,70
1,0960	24,99	1,1020	26,56	1,1080	28,15	1,1140	29,73
1	25,01	1	26,59	1 0	28,17	1	29,76
$\frac{2}{3}$	25,04	2 3 4 5	26,62 26,64	2 3	28,20 28,22	2 3	29,78 29,81
3 4	25,07 25,09	3	26,64 26,67	4	28,22	4	29,83
5 5	25,03	5	26,70	5	28,28	5	29.86
5 6	25,12	6	26,72	5 6	28,30	6	29,89
ř	25,17	ž	26,75	ž	28,33	ž	29,91
8	25,20	8	26,78	8	28,36	1 8	29,94
9	25,22	9	26,80	9	28,38	9	29,96
1,0970	25,25	1,1030	26,83	1,1090	28,41	1,1150	29,99
1	25,28	1	26,85	1	28,43	l ,	
$\frac{2}{3}$	25,30	2 3	26,88	2	28,46	l	İ
3	25,33	3	26,91	3	28,49	l	
4	25,36	4	26,93	4	28,51	l	
5	25,38	5	26,96	5 6	28,54	l	
6	25,41	6	26,99	6	28,57	l	
7	25,43	7	27,01	7	28,59 98,69	!	
8 9	25,46 25.49	8 9	27,04 27,07	8 9	28,62 28,65		
ช	25,49	ı y	27,07	า ซ	20,00	1	1

Tabelle XIX. Zusammenstellung der Angaben verschiedener Mostwagen.

Spec. Gewicht	r Trockensubst. B. n. Halonke	Dechles Most-	Sep burger Most-	Wagners Mostwage	Ballings orthware Ballings	Spec. Gewicht	a Trockensubst. B n. Halenke u.Möslinger ¹)	Dechles Most-	N Klosterneu-	Wagners Mostwage	Dallings Arty Saccharometer
1,051 1,052 1,053 1,054 1,055 1,056 1,057 1,061 1,062 1,063 1,064 1,065 1,066 1,067 1,072 1,073 1,074 1,073 1,074 1,075 1,078 1,079 1,080 1,081 1,082 1,083 1,084 1,085 1,089 1,089 1,089	13,39 13,66 13,92 14,18 14,44 14,71 15,23 15,50 15,76 16,29 16,55 16,82 17,08 17,34 17,61 17,87 18,14 18,66 18,93 19,19 19,46 18,93 19,19 20,52 20,78 21,05 21,58 21,85 22,11 22,38 21,58 22,11 22,38 21,58 22,11 22,38 23,44 23,71	51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 67 77 77 77 77 77 77 77 77 77 77	10,5 10,7 10,9 11,1 11,5 11,7 12,2 12,4 12,6 13,3 13,5 13,7 13,9 14,4 14,6 15,8 15,6 16,7 16,7 16,9 17,1 17,8 18,0 18,0 18,0 18,0 18,0 18,0 18,0 18	7,0 7,1 7,3 7,4 7,5 6,7 7,7 8,0 8,4 8,6 8,8 9,0 9,1 9,6 9,7 10,2 10,3 10,4 11,3 11,4 11,5 11,7 11,8 11,8	12,5 13,0 13,5 13,5 13,5 14,2 14,4 14,7 15,4 16,5 16,5 16,5 17,2 17,5 17,7 17,7 18,6 18,9 19,5 20,4 20,6 21,3 21,5 21,5 21,5 21,5 21,5 21,5 21,5 21,5	1,091 1,092 1,093 1,094 1,095 1,096 1,097 1,098 1,100 1,101 1,102 1,103 1,104 1,105 1,106 1,107 1,111 1,112 1,113 1,114 1,115 1,116 1,117 1,118 1,119 1,120 1,121 1,123 1,124 1,125 1,128 1,129 1,130	23,98 24,24 24,51 24,78 25,31 25,31 25,85 26,11 26,38 26,69 27,45 27,79 28,48 29,05 ————————————————————————————————————	91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 118 119 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130	18,3 18,6 18,6 18,9 19,2 19,5 19,5 19,5 19,5 19,5 19,5 19,5 20,2 20,2 21,4 21,4 22,2 22,4 23,5 24,6 24,9 25,5 26,9 26,4 26,8 26,4 26,8 26,4 26,8 26,4 26,8 26,4 26,8 26,4 26,8 26,4 26,8 26,4 26,8 26,4 26,8 26,4 26,8 26,4 26,8 26,4 26,4 26,4 26,4 26,4 26,4 26,4 26,4	12,0 12,1 12,3 12,4 12,5 12,6 12,7 13,1 13,2 13,3 13,4 13,5 13,7 13,8 14,4 14,5 14,6 14,7 15,1 15,2 15,3 15,6 15,7 15,8 15,9 16,0 16,1 16,6 16,6 16,6 16,6	21,7 21,9 22,4 22,6 22,6 23,2 23,5 23,5 24,1 24,5 25,2 25,4 25,2 25,4 26,5 26,5 26,1 27,3 27,3 28,4 28,6 28,0 29,1 29,1 29,1 29,1 29,1 29,1 29,1 29,1

¹) Vergl. Halenke und Möslinger, Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, S. 263.

Tabelle XX.

Berechnung des Gehaltes der Düngemittel an Phosphorsäure bei Anwendung von 0,5 g Substanz nach E. Haselhoff. 1)

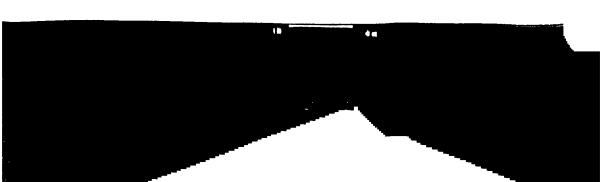
$ m Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	Mg2P2O7	$P_{2}O_{\delta}$	Mg ₂ P ₂ O ₇	$P_{2}O_{\delta}$	$Mg_2P_2O_7$	$P_{3}O_{6}$	Mg ₂ P ₂ O ₇	$P_{\mathbf{g}}O_{\mathbf{b}}$	$ m Mg_2P_2O_7$	$P_{\mathbf{g}}O_{\mathbf{g}}$
M.g.	<u> </u>	Mg,	4	Mg,	4	Mg	Ъ	Mgs	д	M.g.	4
g	º/o	g	º/ ₀	g	⁰ /o	g	0/o	g	0/0	g	0,0
0,0400	5,10	0,0480	6,12	0,0560	7,15	0,0640	8,17	0,0720	9,19	0,0800	10,21
2	5,13 5,16	2 4	6,14 6,18	2 4	7,17 7,20	2	8,19 8,22	2 4	9,21 9,24		10,23 10,26
6	5,18	6	6.20	6	7,22	6	8,24	6	9,26	6	10,28
8	5,21	8	6,23	8	7,25	8	8,27	8	9.29	8	10,31
0,0410	5,23	0,0490	6,25	0,0570	7,27	0,0650	8,29	0,0730	9,31	0,0810	10,33
2 4	5,26 5,28	2 4	6,28 6,30	2 4	7,30 7,32	$\begin{bmatrix} 2\\4 \end{bmatrix}$	8,32 8,35	2 4	9,34 9,37	2 4	10,36 10,39
6	5.31	6	6,33	6	7,35	6	8,37	6	9,39	6	10,41
8	5,33	8	6,35	8	7,38	8	8,40	8	9,42	8	10,44
0,0420	5,36	0,0500	6,38	0,0580	7,40	0,0660	8,42	0,0740	9,44	0,0820	10,46
2 4	5,38 5,41	2 4	6,41 6,43	2 4	7,43 7,45	2 4	8, 4 5 8, 4 7	2	9,47 9,49	2 4	10,49 10,51
6	5,44	6	6,46	6	7,48	6	8,50	6	9,52	6	10,54
8	5,46	8	6,48	8	7,50	8	8,52	8		8	10,57
0,0430	5,49	0,0510	6,51	0,0590	7,53	0,0670	8,55	0,0750	9,57	0,0830	10,59
2	5,51	2	6,53 6,56	2 4	7,55 7,58	2 4	8,57 8,60	2 4	9,60 9,62	2 4	10,62 10,64
6	5,54 5,56	4 6	6,58	6	7,60	6	8,63	6	9,65	6	10,67
8	5,59	8	6,61	8	7,63	8	8,65	8	9,67	8	10,69
0,0440	5,61	0,0520	6,64	0,0600	7,66	0,0680	8,68	0,0760	9,70		10,72
2	5,64 5,67	2 4	6,66 6,69	2 4	7,68 7,71	2 4	8,70 8,73	$\frac{2}{4}$	9,72 9,75	2 4	10,74 10,77
6	5,67 5,69	6	6,71	6	7,73	6	8,75	6	9,77	6	10,79
8	5,72	8	6,74	8	7,76	8	8,78	8	9,80	_	10,82
0,0450	5,74	0,0530	6,76	0,0610	7,78	0.0690	8,80	0,0770	9,83	0,0850	10,85
2	5,77	2	6,79	2	7,81	2	8,83	2	9,85 9,88	2 4	10,87
6	5,79 5,82	4 6	6,81 6,84	$\frac{4}{6}$	7,83 7,86	4 6	8,86 8,88	4 6	9,90	6	10,90
8	5,84	š	6,86	8	7,88	8	8,91	š	9,93	, š	10,95
0,0460	5,87	0,0540	6,89	0,0620	7,91	0,0700	8,93	0,0780	9,95	0,0860	
2	5,90	2	6,92	2	7,94	2	8,96	2	9,98		11,00
6	5,92 5,95	4 6	6,94 6,97	4 6	7,96 7,98	4 6	8,98 9,01	4 6	10,00 10,03		11,02 11.05
š	5,97	š	6,99	8	8,01	8	9,03	8	10,05	8	11,08
0,0470	6,00	0,0550	7,02	0,0630	8,04	0,0710	9,06	0,0790	10,08	0,0870	11,10
2	6,02	2	7,04	2	8,06	2	9,09	2	10,11		11,13
4 6	6,04 6,07	4 6	7,07 7,09	4 6	8,09 8,12	6	9,11 9,14	$\frac{4}{6}$	10,13 10,16	6	11,15
8	6,10	8	7,12	8	8,14	8	9,16	8	10,18	š	11,20
;	•	1		•	,	1	1 -	ı	i	ı	l

 $^{^{1}}$) In dieser Tabelle ist der neue Faktor, nämlich 0,638 $P_{2}O_{5}=1$ $Mg_{2}P_{2}O_{7}$, angewendet. Wenngleich die Differenz gegen die frühere Berechnung mit dem Faktor 0,640 nur sehr gering ist, so glaubten wir doch mit Rücksicht auf die neuen Atomgewichte diese Umrechnung vornehmen zu müssen.

Mg ₃ P ₃ O ₇	P_2O_6	$\mathrm{Mg_2P_3O_7}$	P_2O_δ	$\mathrm{Mg_2P_3O_7}$	P_2O_5	$Mg_{3}P_{2}O_{7}$	$P_{2}O_{5}$	Mg2P2O7	$P_{3}O_{5}$	$Mg_2P_3O_7$	$P_{3}O_{6}$
\mathbf{g}	º/o	g	0/0	g	0/ /0	g	0/0	g	⁰ / ₀	g	0/0
0,0880	11,23	0,0980	12,50	0,1080	13,78	0,1180	15,05	0,1280	16,33	0,1380	17,61
2	11,25	2	12,53	2	13,81	2	15,08	2	16,56	2	17,63
4	11,28	4	12,56	4	13,83	4	15,11	4	16,38	4	17,66
6	11,31	6	12,58	6	13,86	6	15,13	6	16,41	6	17,69
8	11,33	8	12,61	8	13,88	8	15,16	8	16,43	8	17,71
0,0890	11,36	0,0990	12,63	0,1090	13,91	0,1190	15,18	0,1290	16,46	0,1390	17,74
2	11,38	2	12,66	2	13,94	2	15,21	2	16,49	2	17,76
4	11,41	4	12,68	4	13,96	4	15,24	4	16,51	4	17,79
6	11,43	6	12,71	6	13,98	6	15,26	6	16,54	6	17,81
8	11,46	8	12,73	8	14,01	8	15,29	8	16,56	8	17,84
0,0900	11,48 .	0,1000	12,76	0,1100	14,04	0,1200	15,31	0,1300	16,59	0,1400	17,86
2	11,51	2	12,79	2	14,06	2	15,34	2	16,61	2	17,89
4	11,54	4	12,81	4	14,09	4	15,36	. 4	16,64	4	17,92
6	11,56	6.	12,84	6	14,11	6	15,39	6	16,67	6	17,94
8	11,59	8	12,86	8	14,14	8	15,41	8	16,69	8	17,97
0,0910	11,61	0,1010	12,89	0,1110	14,16	0,1210	15,44	0,1310	16,72	0,1410	17,99
2	11,64	2	12,91	2	14,19	2	15,47	2	16,74	2	18,02
4	11,66	4	12,94	4	14,21	4	15,49	4	16,77	4	18,04
6	11,69	6	12,96	6	14,24	6	15,52	6	16,79	6	18,07
8	11,71	8	12,99	8	14,27	8	15,54	8	16,82	8	18,09
0,0920	11,74	0,1020	13,02	0,1120	14,29	0,1220	15,57	0,1320	16,84	0,1420	18,12
2	11,76	2	13,04	2	14,32	2	15,59	2	16,87	2	18,14
4	11,79	4	13,07	4	14,34	4	15,62	4	16,89	4	18,17
6	11,82	6	13,09	6	14,37	6	15,64	6	16,92	6	18,20
8	11,84	8	13,12	8	14,39	8	15,67	8	16,95	8	18,22
0,0930	11,87	0,1030	13,14	0,1130	14,42	0,1230	15,69	0,1330	16,97	0,1430	18,25
2	11,89	2	13,17	2	14,44	2	15,72	2	17,00	2	18,27
4	11,92	4	13,19	4	14,47	4	15,75	4	17,02	4	18,30
6	11,94	6	13,22	6	14,50	6	15,77	6	17,05	6	18,32
8	11,97	8	13,24	8	14,52	8	15,80	8	17,07	8	18,35
0,0940	11,99	0,1040	13,27	0,1140	14,54	0,1240	15,82	0,1340	17,10	0,1440	18,37
2	12,02	2	13,30	2	14,57	2	15,85	2	17,12	2	18,40
4	12,05	4	13,32	4	14,60	4	15,87	4	17,15	4	18,43
6	12,07	6	13,35	6	14,62	6	15,90	6	17,17	6	18,45
8	12,10	8	13,37	8	14,65	8	15,92	8	17,20	8	18,48
0,0950	12,12	0,1050	13,40	0,1150	14,67	0,1250	15,95	0,1350	17,23	0,1450	18,50
2	12,15	2	13,42	2	14,70	2	15,98	2	17,25	2	18,53
4	12,17	4	13,45	4	14,73	4	16,00	4	17,28	4	18,55
6	12,20	6	13,47	6	14,75	6	16,03	6	17,30	6	18,58
8	12,22	8	13,50	8	14,78	8	16,05	8	17,33	8	18,60
0,0960	12,25	0,1060	13,53	0,1160	14,80	0,1260	16,08	0,1360	17,35	0,1460	18,63
2	12,28	2	13,55	2	14,83	2	16,10	2	17,38	2	18,66
4	12,30	4	13,58	4	14,85	4	16,13	4	17,40	4	18,68
6	12,33	6	13,60	6	14,88	6	16,15	6	17,43	6	18,71
8	12,35	8	13,63	8	14,90	8	16,18	8	17,46	8	18,73
0,09 ⁷ 0	12,38	0,1070	13,65	0,1170	14,93	0,1270	16,21	0,1370	17,48	0,1470	18,76
2	12,40	2	13,68	2	14,95	2	16,23	2	17,51	2	18,78
4	12,43	4	13,70	4	14,98	4	16,26	4	17,53	4	18,81
6	12,45	6	13,73	6	15,01	6	16,28	6	17,56	6	18,83
8	12,48	8	13,76	8	15,03	8	16,31	8	17,58	8	18,86

$ m Mg_{2}P_{2}O_{7}$	P_2O_6	Mg ₂ P ₂ O ₇	P ₈ O ₆	Mg P2 07	P,06	$\mathrm{Mg_{i}P_{2}O_{7}}$	P_2O_6	Mg ₂ P ₂ O ₇	P_2O_6	Mg2 P2 O7	P_2O_6
g g	0/ ₀	g	υ _{/0}	g	0/0	g	0,0	g	0,0	E E	0.0
0,1480	18,88	0,1580	20,16	0,1680	21,44	0,1780	22,71	0,1880	23,99	0,1980	25.26
2	18,91	2	20,19	2	21,46	2	22,74	2		2	25,29
4	18,94	4	20,21	4	21,49	4	22,76	4		4	25,32
6	18,96	6	20,24	6	21,51	6	22,79	6		6	25,34
8	18,99	8	20,26	8	21,54	8	22,81	8		8	25,37
0,1490	19,01	0,1590	20,29	0,1690	21,57	0,1790	22,84	0,1890	24,12	0,1990	25,39
2	19,04	2	20,31	2	21,59	2	22,87	2	24,14	2	25,42
4	19,06	4	20,34	4	21,62	4	22,89	4	24,17	4	25,44
6	19,09	6	20,36	6	21,64	6	22,92	6	24,19	6	25,47
8	19,11	8	20,39	8	21,67	8	22,94	8	24,22	8	25,49
0,1500	19,14	0,1600	20,41	0,1700	21,69	0,1800	22,97	0,1900	24,24	0,2000	25,52
2	19,17	2	20,44	2	21,72	2	22,99	2	24,27	2	25,55
4	19,19	4	20,46	4	21,74	4	23,02	4	24,30	4	25,57
6	19,22	6	20,49	6	21,77	6	23,04	6	24,32	6	25,60
8	19,24	8	20,51	8	21,79	8	23,07	8	24,35	8	25,62
0,1510	19,27	0,1610	20,54	0,1710	21,82	0,1810	•	0,1910	24,37	0,2010	25,65
2	19,29	2	20,57	2	21,85	2		2	24,40	2	25,67
4	19,32	4	20,59	4	21,87	4		4	24,42	4	25,70
6	19,34	6	20,62	6	21,90	6		6	24,45	6	25,72
8	19,37	8	20,65	8	21,92	8		8	24,45	8	25,75
0,1520	19,40	0,1620	20,67	0,1720	21,94	0,1820	23,22	0,1920	24,50	0,2020	25,78
2	19,42	2	20,70	2	21,97	2	23,25	2	24,52	2	25,80
4	19,45	4	20,72	4	22,00	4	23,27	4	24,55	4	25,83
6	19,47	6	20,75	6	22,02	6	23,30	6	24,58	6	25,85
8	19,50	8	20,77	8	22,05	8	23,33	8	24,60	8	25,88
0,1530	19,52	0,1630	20,80	0,1730	22,07	0,1830	23,35	0,1930	24,63	0,2030	25,90
2	19,55	2	20,82	2	22,10	2	23,38	2	24,65	2	25,93
4	19,57	4	20,85	4	22,13	4	23,40	4	24,68	4	25,95
6	19,60	6	20,88	6	22,15	6	23,43	6	24,70	6	25,98
8	19,62	8	20,90	8	22,18	8	23,45	8	24,73	8	26,00
0,1540	19,65	0,1640	20,93	0,1740	22,20	0,1840	23,48	0,1940	24,75	0,2040	26,03
2	19,68	2	20,95	2	22,23	2	23,50	2	24,78	2	26,06
4	19,70	4	20,98	4	22,25	4	23,53	4	24,81	4	26,08
6	19,73	6	21,00	6	22,28	6	23,55	6	24,83	6	26,11
8	19,75	8	21,03	8	22,30	8	23,55	8	24,86	8	26,13
0,1550	19,78	0,1650	21,05	0,1750	22,33	0,1850		0,1950	24,88	0,2050	26,16
2	19,81	2	21,08	2	22,36	2		2	24,91	2	26,18
4	19,83	4	21,11	4	22,38	4		4	24,93	4	26,21
6	19,85	6	21,13	6	22,41	6		6	24,96	6	26,23
8	19,88	8	21,16	8	22,43	8		8	24,98	8	26,26
	19,91 19,93 19,96 19,98 20,01	0,1660 2 4 6 8	21,18 21,21 21,23 21,26 21,28	0,1760 2 4 6 8	22,46 22,48 22,51 22,53 22,56	0,1860 2 4 6 8	23,78 23,81 23,84	0,1960 2 4 6 8		0,2060 2 4 6 8	26,29 26,31 26,34 26,36 26,39
0,1570 2 4 6 8	20,03 20,06 20,08 20,11 20,14	0,1670 2 4 6 8	21,31 21,33 21,36 21,39 21,41	0,1770 2 4 6 8	22,59 22,61 22,64 22,66 22,69				25,21	6	26,41 26,44 26,46 26,49 26,52

${ m Mg_2P_2O_7}$	P_2O_5	${ m Mg_2P_2O_7}$	$P_{2}O_{6}$	$ m Mg_2P_2O_7$	$P_{\rm 3}O_{\rm 6}$	$ m Mg_2P_2O_7$	$P_{2}O_{6}$	$\rm Mg_2P_3O_7$	$P_{2}0_{6}$	${ m Mg_2P_2O_7}$	P_2O_5
g	%	g	0/0	\mathbf{g}	°/ ₀	g	^U /o	g.	°/0	g	°/o
0,2080	26,54	0,2180	27,82	0,2280	29,09	0,2380	30,37	0,2480	31,64	0,2580	32,92
2	26,57	2	27,84	2	29,12	2	30,39	2	31,67	2	32,95
4	26,59	4	27,87	4	29,14	4	30,42	4	31,70	4	32,97
6	26,62	6	27,89	6	29,17	6	30,45	6	31,72	6	33,00
8	26,64	8	27,92	8	29,19	8	30,47	8	31,75	8	33,02
0,2090 2 4 6 8	26,67 26,69 26,72 26,74 26,77	0,2190 2 4 6 8	27,94 27,97 28,00 28,02 28,05	0,2290 2 4 6 8	29,22 29,25 29,27 29,30 29,32	0,2390 2 4 6 8	30,50 30,52 30,55 30,57 30,60	0,2490 2 4 6	31,77 31,80 31,82 31,85 31,87	0,2590 2 4 6 8	33,05 33,07 33,10 33,12 33,15
0,2100	26,80	0,2200	28,07	0,2300	29,35	0,2400	30,62	0,2500	81,90	0,2600	33,17
2	26,82	2	28,10	2	29,37	2	30,65	2	31,93	2	33,20
4	26,85	4	28,12	4	29,40	4	30,68	4	31.95	4	33,23
6	26,87	6	28,15	6	29,42	6	30,70	6	31,98	6	33,25
8	26,90	8	28,17	8	29,45	8	30,73	8	32,00	8	33,28
0,2110	26,92	0,2210	28,20	0,2310	29,48	0,2410	30,75	0,2510	32,03	0,2610	33,30
2	26,95	2	28,23	2	29,50	2	30,78	2	32,05	2	33,33
4	26,97	4	28,25	4	29,53	4	30,80	4	32,07	4	33,35
6	27,00	6	28,28	6	29,55	6	30,83	6	32,11	6	33,38
8	27,03	8	28,30	8	29,55	8	30,85	8	32,13	8	33,41
0,2120	27,05	0,2220	28,33	0,2320	29,60	0,2420	30,88	0,2520	32,16	0,2620	33,43
2	27,08	2	28,35	2	29,63	2	30,90	2	32,18	2	33,46
4	27,10	4	28,38	4	29,65	4	30,93	4	32,21	4	33,48
6	27,13	6	28,40	6	29,68	6	30,96	6	32,23	6	33,51
8	27,15	8	28,43	8	29,71	8	30,98	8	32,26	8	33,53
0,2130	27,18	0,2230	28,45	0,2330	29,73	0,2430	31,01	0,2530	32,28	0,2630	33,56
2	27,20	2	28,48	2	29,76	2	31,03	2	32,31	2	33,58
4	27,23	4	28,51	4	29,78	4	31,06	4	32,33	4	33,61
6	27,26	6	28,53	6	29,81	6	31,08	6	32,36	6	33,64
8	27,28	8	28,56	8	29,83	8	31,11	8	32,39	8	33,66
0,2140	27,30	0,2240	28,58	0,2340	29,86	0,2440	31,13	0,2540	32,41	0,2640	33,69
2	27,33	2	28,61	2	29,88	2	31,16	2	32,44	2	33,71
4	27,35	4	28,63	4	29,91	4	31,19	4	32,46	4	33,74
6	27,38	6	28,66	6	29,93	6	31,21	6	32,49	6	33,76
8	27,40	8	28,68	8	29,96	8	31,24	8	32,51	8	33,79
0,2150	27,43	0,2250	28,71	0,2350	29,99	0,2450	31,26	0,2550	32,54	0,2650	33,81
2	27,46	2	28,74	2	30,01	2	31,29	2	32,56	2	33,84
4	27,49	4	28,76	4	30,04	4	31,31	4	32,59	4	33,87
6	27,51	6	28,79	6	30,06	6	31,34	6	32,62	. 6	33,89
8	27,54	8	28,81	8	30,09	8	31,36	8	32,65	8	33,92
0,2160 2 4 6 8	27,56 27,59 27,61 27,64 27,66	0,2260 2 4 6 8	28,84 28,86 28,89 28,91 28,94	2 4 6 8	30,11 30,14 30,16 30,19 30,22	0,2460 2 4 6 8	31,39 31,42 31,44 31,47 31,49	0,2560 2 4 6 8	32,69 32,72 32,74 32,77	0,2660 2 4 6 8	33,94 33,97 33,99 34,02 34,04
0,2170 2 4 6 8		0,2270 2 4 6 8	28,97 28,99 29,02 29,04 29,07	0,2370 2 4 6 8	30,24 30,27 30,29 30,32 30,34	0,2470 2 4 6 8	31,52 31,54 31,57 31,59 31,62		32,82	6	34,07 34,09 34,12 34,15 34,17



$\rm Mg_2P_2O_7$	$P_{\mathbf{a}}O_{\mathbf{b}}$	$ m Mg_2P_3O_7$	$P_{\bf 3}O_{\bf 6}$	${ m Mg_3P_3O_7}$	P_2O_δ	$\rm Mg_{2}P_{2}O_{7}$	P_2O_6	$\mathrm{Mg_3P_3O_7}$	$P_{2}O_{5}$	$Mg_{2}P_{2}O_{7}$	$P_{a}O_{b}$
g	0/0	g	⁰ / ₀	g	°/o	g	°/ ₀	g	°/o	g	º/o
0,2680 2 4 6 8	34,20 34,22 34,25 34,27 34,30	0,2770 2 4 6 8	35,34 35,37 35,40 35,42 35,45	0,2860 2 4 6 8	36,49 36,52 36,54 36,57 36,60	0,2950 2 4 6 8	37,64 37,67 37,69 37,72 37,74	0,3040 2 4 6 8	38,79 38,82 38,84 38,87 38,89	0,3130 2 4 6	39,94 39,96 39,99 40,02 40,04
0,2690 2 4 6 8	34,32 34,35 34,38 34,40 34,43	0,2780 2 4 6 8	35,47 35,50 35,52 35,55 35,57	0,2870 2 4 6 8	36 62 36,65 36,67 36,70 36,72	0,2960 2 4 6 8	37,77 37,80 37,82 37,85 37,87	0,3050 2 4 6 8	38,92 38,94 38,97 38,99 39,02	0,3140 2 4 6 8	40,07 40,09 40,12 40,14 40,17
0,2700 2 4 6 8	34,45 34,48 34,50 34,53 34,55	0,2790 2 4 6 8	35,60 35,63 35,65 35,68 35,70	0,2880 2 4 6 8	36,75 36,77 36,80 36,83 36,85	0,2970 2 4 6 8	37,90 37,92 37,95 37,97 38,00	0,3060 2 4 6 8	39,05 39,07 39,10 39,12 39,15	0,3150 2 4 6 8	40,19 40,22 40,25 40,27 40,30
0,2710 2 4 6 8	34,58 34,61 34,63 34,65 34,68	0,2800 2 4 6 8	35,73 35,75 35,78 35,80 35,83	0,2890 2 4 6 8	36,88 36,90 36,93 36,95 36,98	0,2980 2 4 6 8	38,02 38,05 38,08 38,10 38,13	0,3070 2 4 6 8	39,17 39,20 39,22 39,25 39,28	0,3160 2 4 6 8	40,32 40,35 40,37 40,40 40,42
0,2720 2 4 6 8	34,71 34,73 34,76 34,78 34,81	0,2810 2 4 6 8	35,86 35,89 35,91 35,93 35,96	0,2900 2 4 6 8	37,00 37,03 37,06 37,08 37,11	0,2990 2 . 4 6 8	38,15 38,18 38,20 38,23 38,25	0,3080 2 4 6 8	39,30 39,33 39,35 39,38 39,40	0,3170 2 4 6 8	40,45 40,47 40,50 40,53 40,55
0,2730 2 4 6 8	34,83 34,86 34,89 34,91 34,94	0,2820 2 4 6 8	35,98 36,01 36,03 36,06 36,09	0,2910 2 4 6 8	37,13 37,16 37,18 37,21 37,23	0,3000 2 4 6 8	38,28 38,31 38,33 38,36 38,38	0,3090 2 4 6 8	39,42 39,45 39,48 39,50 39,53	0,3180 2 4 6 8	40,58 40,60 40,63 40,65 40,68
0,2740 2 4 6 8	34,96 34,99 35,01 35,04 35,06	0,2830 2 4 6 8	36,11 36,14 36,16 36,19 36,21	0,2920 2 4 6 8	37,26 37,28 37,31 37,33 37,36	0,3010 2 4 6 8	38,41 38,43 38,46 38,48 38,51	0,3100 2 4 6 8	39,56 39,58 39,61 39,63 39,66	0,3190 2 4 6 8	40,70 40,73 40,76 40,78 40,81
0,2750 2 4 6 8	35,09 35,12 35,14 35,17 35,19	0,2840 2 4 6 8	36,24 36,26 36,29 36,31 36,34	0,2930 2 4 6 8	37,39 37,41 37,44 37,46 37,49	0,3020 2 4 6 8	38,54 38,56 38,59 38,61 38,64	0,3110 2 4 6 8	39,68 39,71 39,73 39,76 39,79		
0,2760 2 4 6 8	35,21 35,24 35,27 35,29 35,32	0,2850 2 4 6 8	36,37 36,39 36,42 36,44 36,47	0,2940 2 4 6 8	37,51 37,54 37,57 37,59 37,62	0,3030 2 4 6 8	38,66 38,69 38,71 38,74 38,76	0,3120 2 4 6 8	39,81 39,84 39,86 39,89 39,91		
				i							

Atomgewichte der chemischen Elemente.

Die in der ersten Auflage dieses Buches vorhandene Tafel für die Atomgewichte der chemischen Elemente nach Lothar Meyer und Seubert — auf der Grundlage 0 = 15,96, H = 1 —hat sich nach den neueren Untersuchungen besonders von Morley, 1) ferner von Regnault, Thomsen²) u. A. als nicht richtig erwiesen. Es muss jetzt das Verhältnis von H:O wie 1:15,879 (oder zwischen 15,86—15,88) angenommen werden; deshalb haben auch Lothar Meyer und Seubert²) ihre frühere Tabelle aufgegeben und durch eine neue ersetzt, wobei sie einmal von H = 1 und O = 15,88, dann von O = 16und H = 1,008 zur Berechnung der Atomgewichte der anderen Elemente ausgehen und die erstere Atomgewichtstafel für die richtigere halten.

Diese Ansicht wird aber von F. W. Küster, 3) sowie Rob. Brauner 3) bekämpft und sprechen sich die meisten Chemiker, die sich hierüber geäussert haben, dafür aus, für Sauerstoff eine ganze Atomgewichtszahl, nämlich 16 zu Grunde zu legen, wobei dann nach den obigen Untersuchungen $H=1{,}0082$ wird.

Ich folge daher letzterem Vorschlage und führe die Atomgewichte auf, wie sie von F. W. Küster 1) und W. Ostwald 5) neu berechnet worden sind.

Die Abkürzung der Zahlen ist nicht willkürlich, sondern bedeutet dass die vorletzte Decimalstelle noch als sicher, die letzte jedoch schon als unsicher angesehen werden muss

		1 1	1		1 1	1		1
Aluminium	Al	27,08	Iridium	Ir	198,18	Sauerstoff	0	16,00
Antimon	Sb	120,29	Jod	J	126,864	Scandium	Sc	44,09
Arsen	As	75,00	Kalium	K	89,136	Schwefel	S	32,063
Baryum	Ba	137,04	Kobalt	Co	59,1	Selen	Se	79,07
Beryllium	Be	9,10	Kohlenstoff	C	12,003	Silber	Ag	107,938
Blei	Pb	206,911	Kupfer .	Cu	63,44	Silicium	Si	28,40
Bor	В	10,920	Lanthan	La	138,5	Stickstoff	N	14,041
Brom	Br	79,963	Lithium	Li	7,030	Strontium	Sr	87,52
Cadmium	Cd	111,802	Magnesium	Mg	24,38	Tantal	Та	182,8
Caesium	Св	132,88	Mangan	Mn	55,09	Tellur	Te	125 ·
. Calcium	Ca	40,0	Molybdän	Мo	96,1	Thallium	Tl	204,15
Cer	Ce	140,2	Natrium	Na.	23,058	Thorium	Th	232,4
Chlor	Cl	35,453	Nickel	Ni	58,5	Titan	Ti	48,13
Chrom	Cr	52,15	Niobium	Nb	94,2	Uran	U	289,4
Decipium	Dp	171	Osmium	Os	191,6	Vanadin	V	51,21
Didym	Di	142 (?)	Palladium	Pd	105,9	Wasserstoff	H	1,0082
Eisen	Fe	56,0	Phosphor	P	31,03	Wismut	Bi	208,9
Erbium	E	166	Platin	Pt	194,83	Wolfram	w	184,0
Fluor	F	18,99	Quecksilber	Hg	200,4	Ytterbium	$\mathbf{Y}\mathbf{t}$	173,2
Gallium	Ga	69,9	Rhodium	Rh	108,1	Yttrium	Y	89,0
Germanium	Ge	72,32	Rubidium	Rb	85,44	Zink	Zn	65,38
Gold	Au	197,31	Ruthenium	Ru	103,8	Zinn	\mathbf{Sn}	118,10
Indium	In	113,7	Samarium	Sm	150	Zirkonium	Zr	90,67
'	1		•		1 1			1

¹⁾ Morley, On the Densities of Oxygen and Hydrogen and on the Ratio of their Atomic Weights (Smithsonian Institution, Washington 1896).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1897, Bd. 13, S. 229.

³) Ebendort 1897, Bd. 14, S. 251 und 256.

⁴⁾ F. W. Küster, Logarithm. Rechentafel für Chemiker, Leipzig 1894.

b) W. Ostwald, Allgemeine Chemie I, S. 125.

Faktoren zur Berechnung der gesuchten Substanz.

Die nachstehenden Faktoren sind auf Grund der vorstehenden neuen Atomgewichtszahlen neu berechnet worden. Sie zeigen gegen die früheren entweder keine oder durchweg nur Unterschiede in den 3. Decimalen von 0.001-0.002. Für diese Art Berechnung hat es daher in den meisten Fällen wenig — in einzelnen Fällen allerdings mehr — Einfluss auf das Analysen-Resultat, ob man $H=1,\ O=16.00$, oder O=15.96, oder O=15.88 setzt; die wirklichen Analysenfehler sind durchweg viel grösser, als die durch Berechnung mit den nur wenig abweichenden Faktoren bedingten Unrichtigkeiten.

Das ist jedoch kein Grund, die jetzigen richtigeren, wenn auch von den früheren nur wenig abweichenden Faktoren nicht anzuwenden, und wäre es an der Zeit, dass zwischen den Chemikern, besonders zwischen den Analytikern eine einzige, die wahrscheinlich richtigste Atomgewichtstabelle vereinbart würde.

Ich habe mich, wie vorstehend angegeben, einstweilen für die von F. W. Küster entschieden, weil dessen "Logarithmische Rechentafeln" zur Zeit am weitesten in den Laboratorien verbreitet sein dürften.

Im vorstehenden Text sind leider noch vielfach die nach der früheren Atomgewichtstabelle ($H=1,\ O=15,96$) berechneten Faktoren stehen geblieben, weil sich bei Beginn des Druckes dieser Schrift noch nicht so klar wie jetzt übersehen liess, welche der verschiedenen Atomgewichtstabellen als die richtigere anzusehen ist.

Ich bitte daher, die im Text befindlichen abweichenden früheren Faktoren nach den in nachstehender Tabelle enthaltenen, neu berechneten Faktoren abändern zu wollen.

Äpfelsäure — C ₄ H ₆ O ₆ Aluminium — 2 Al Ammoniak — 2 (NH ₃) " — NH ₃ Ammoniumoxyd — (NH ₄) ₂ O	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,721 1,673 0,530 0,0769 0,426
Aluminium — $2Al$	Schwefelsäure — SO_3	1,673 0,530 0,0769
Ammoniak — 2(NH ₃)	Ammoniumplatinchlorid — (NH ₄ Cl) ₂ PtCl ₄ Schwefelsäure — SO ₃	0,530 0,0769
Ammoniak — 2(NH ₃)	Ammoniumplatinchlorid — (NH ₄ Cl) ₂ PtCl ₄ Schwefelsäure — SO ₃	0,0769
	(NH ₄ Cl) ₂ PtCl ₄ Schwefelsäure — SO ₃	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Schwefelsäure — SO_3 Chlorammonium — NH_4Cl	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Chlorammonium — NH ₄ Cl Ammoniumplatinchlorid —	
Ammoniumoxyd — (NH ₄) ₂ O	Ammoniumplatinchlorid —	0,319
\ 1/4		1 3,520
•	(NH ₄ Cl) ₂ PtCl ₄	0,117
Arsen — 2As	Arsentrisulfid — $As_2\hat{S}_8$	0,609
n — n	Pyroarsensaures Magnesium —	l '
·	$Mg_2As_2O_7$	0,483
Arsenige Säure — As ₂ O ₈	Arsentrisulfid — As_2S_3	0,804
n n - n · · · · ·	Pyroarsensaures Magnesium	
	$Mg_3 As_3O_7$	0,637
Baryt — Ba0	Kohlensäure — CO ₂	3,476
n n n n n n n n n n n n n n n n n n n	Baryumkarbonat — BaCO ₄	0,777
n - n · · · · · · · ·	Baryumsulfat — BaSO ₄	0,657
Blei — Pb"	Baryumchromat — BaCrO ₄	0,604
	Bleisulfid — PbS	0,866
Bleioxyd — PbO	Bleisulfat — Pb SO ₄	0,683
Bieloxyd — PbO	Bleisulfid — PbS	0,933
Calcium — Ca	Bleisulfat — PbSO ₄	0,736
Calcium — Ca	Calciumoxyd — CaŌ	0,714
Calciumkarbonat — CaCO ₈	Calciumsulfat — CaSO ₄	0,294
Carcium Karbonat — Cacos		1,786
Calciumoxyd — CaO "	Calciumsulfat — $CaSO_4$ Calciumkarbonat — $CaCO_8$	0,7491)
n - n · · · · · · ·	Calciumsulfat — $CaSO_4$	0,560 0,412
"	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1,273

¹⁾ S. 101, Zeile 19 von unten steht irrig 0,735 statt 0,750 oder wie jetzt 0,749.

Schwefelsäure	Gesucht	Gefunden	Faktor
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Calciumsulfat — CaSO	. Calciumkarbonat — CaCO	1,361
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Calciumoxyd — CaO	2,430
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	<u>" – " </u>	. Schwefelsäure — SO ₃	1,699
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			(rund 1,700
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Citronensäure — $C_6H_8O_7$	Schwefelsäure — SO_3	1,600
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Chlor — Cl	Chlorsilber — AgCl	0,247
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Dextrose — $C_6H_{12}O_6$	Kupfer — Cu (s. Tab. III, S. 744)	1 .054
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	" — "	. Alkonol — 2 UgHgU	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Dortrin CHO	Kunfar Cu (sicha Taballa VI S. 750)	2,046
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Eisenovydul — FeO	0.778
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	— 2Fe	Eigenoxyd — Fe-O	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Fe	Eisendonnelsalz — (NH.) SO. +	0,100
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$, 10	$FeSO_4 + 6H_0O$	0.143
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Eisenoxyd — Fe_2O_2	Eisenoxydul — 2 FeO	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$,, - ,,	. Eisendoppelsalz — $(NH_4)_2SO_4$ +	1 '
Eisenoxydul — 2(FeO). Eisenoxyd — Fe ₂ O ₃		FeSO. 4. 6 H ₂ O	0,204
Eisenoxydul — 2(FeO) Eisenoxyd — Fe ₃ O ₃		Ferriphosphat Fe ₆ (PU ₄),	0,530
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Eisenoxydul — $2(FeO)$	Eisenoxyd — Fe_3O_3	0,900
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	" – "	. Eisendoppelsalz — $(NH_4)_2SO_4$ +	0.400
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Essignaure — $C_2\Pi_4U_3$	Schwerelsaure — SU_8	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	•	1 com 1/ Normal-Schwafelsäure (od	(runu 1,500
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$,, – "	-Alkali)	0.006
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$. –	Kohlensäure — CO.	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$. Kohlensaurer Kalk — Ca CO ₂	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Furfurol — $C_5H_4O_9$	Furfurolphenyhydrazin - C,H,O.N,H	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	V	- CeHz (vergl. S. 224)	0,536
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	_ ,, - ,,	. Furfurolphloroglucin — (vergl. S. 225)	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Humus — ?	. Kohlensäure 3 – CO_2	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	T. T. C	. Kohlenstoff's) $-C$	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Kall - K_2 U $. Uniorkalium — Z(KUI)	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	n — n · · · · · · ·	. Kallumpiatinchiorid — (KUl) Pi Ul	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	" <u> </u>	Schwafalagura SO	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$, _ ,	Koliumeulfat — K. SO.	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Kalium — Ka	Kali — K ₀ O	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Kaliumchlorid — 2 (KCl)	Kaliumplatinchlorid — (KCl) PtCl	0,3064
	Kaliumkarbonat — K ₀ C() ₀		
	, , — , · · ·	. Schwefelsäure — SO_3	1,727
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Kohlenstoff — C	Kohlensäure — CO.	0,2728
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Kohlensäure — CO_2	. Calciumkarbonat — Ca CO ₈	0,440
Kupfer — CuKupferoxyd — CuO0,799", — Cu2Kupfersulfür — Cu2S0,798Magnesia — 2MgOPyrophosphorsaures Magnesium0,362	" — " · · · · · ·	. Kalk — CaO	0,785
Kupfer — CuKupferoxyd — CuO0,799", — Cu2Kupfersulfür — Cu2S0,798Magnesia — 2MgOPyrophosphorsaures Magnesium0,362	- n	Baryumkarbonat — BaCO ₃	
$mg_2P_3O_7 = 0.302$	Kupter — Cu	. Kupferoxyd — CuO	
$mg_2P_3O_7 = 0.302$	" — Cu ₂	. Kupfersulfür — Cu ₂ S	0,798
75.0	magnesia — zmgu	. Pyrophosphorsaures Magnesium —	0.960
Magnesiumbunka Magnesiumbunka — mgov,	Μ αΩ		
MACHERIUM CAPACITA MOTELLA KANIANCANE LITE. I I VIX	Magnesiumkarhonat — Macco	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1,918

¹⁾ Richtiger für Alkohol 2,057, für Kohlensäure 2,153, da nur etwa 95% der Dextrose zu Alkohol und Kohlensäure vergären.
2) S. 519, Zeile 20 von unten steht durch einen Druckfehler irrig 2,778 als Faktor.
3) Unter der Annahme, dass der Humus 58% Kohlenstoff enthält.
4) S. 31, Zeile 10 von unten steht als Druckfehler 0,307.

Gesucht	Gefunden	Fakto
Iagnesiumkarbonat — 2(Mg CO ₃) · ·	Pyrophosphorsaures Magnesium —	
f-14	$\mathbf{Mg_1P_2O_7}$	0,757
Ialtose · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Kupfer — Cu (s. Tabelle V, Š. 749) 2 Mol. Eisendoppelsalz —	l
rangamiy peroxyu — Bin Og	$2[(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O]$	0,111
, ,	2 Mol. Kohlensäure — 2 CO ₂ · · ·	0,989
Ianganoxyd — 1 ¹ / ₂ Mn ₂ O ₃ · · · · ·	Manganoxyduloxyd — Mn ₃ O ₄ · · ·	1,037
Ianganoxydul — 3(Mn()) · · · · ·	Schwefelsäure — SO ₃ · · " · · · ·	0,930
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1 ccm ¹ / ₁₀ Normal-Schwefelsäure (od.	2,250
, - ,	-Alkali)	0,009
$\text{Lilchzucker} = C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \cdot \cdot \cdot$	Kupfer — Cu (s. Tabelle VII, S. 752)	.,
$[atron - Na_2() \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot]$	Chlornatrium — 2 Na Cl · · · · ·	0,531
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	Natriumkarbonat Na ₂ CO ₃ · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	0,58
" = "	Natriumnitrat — 2 (Na NO ₃) · · · ·	0,36 0,43
vatrium — Na · · · · · · · ·	Natriumsulfat — Na ₂ SO ₄ · · · · · · · Chlornatrium — Na Cl	0,39
atriumkarbonat — Na ₂ CO ₈ · · · ·	Kohlensäure — $CO_2 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	2,41
	Schwefelsäure — $SO_3 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	1,32
$C_{n}H_{n}O_{A}\cdots \cdots O_{n}H_{n}O_{n}$	Furfurol — $C_aH_aO_a$ (S. 224) · · · ·	1,84
entosen — $C_5 H_{10} O_5 \cdots \cdots$ Phosphorsäure — $P_9 O_5 \cdots \cdots$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2,09
	Ferriphosphat — Fe ₂ (PO ₄) ₂ · · · · Pyrophosphorsaures Magnesium —	0,470 0,63
, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,00
hosphorsaures Calcium (3-basisch) —	Pyrophosphorsaures Magnesium -	1,39
Ca ₈ (PO ₄) ₉	$Mg_2P_2O_7$	
hosphors. Calc. (3-basisch) — Ca ₃ (PO ₄) ₂	Phosphorsäure — P_2O_5	2,18
Proteinstoffe · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Stickstoff — N (vergl. S.196) im Mittel	6,25
Cohrzucker — $C_{12}H_{22}O_{11}$	Invertzucker $\times 0.95$ (s. Tab. IV S. 746) Ammoniak — 2 (NH ₃)	3,16
n n n	Schwefelsäure — $SO_3 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	1,34
" – " · · · · · ·	Stickstoff — 2N · · · · · · ·	3,84
alzsäure — HCl · · · · · · ·	Kohlensäure — CO ₂ · · · · · ·	0,82
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Schwefelsäure — SO ₃ · · · · · ·	0,91
" — HCl	Chlorsilber — $AgCl$ · · · · · · · Baryumsulfat — $BaSO_4$ · · · · · ·	0,25
chwefelige Säure — SO ₂ · · · · ·	Daryumsunat — Daso4 · · · · · ·	0,13
chwefelsäure — SO ₂ · · · · · · ·	n — n · · · · · · · · · · · · · · · · ·	0,34
enföl — C_3H_5 . CNS \cdots	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	0,42
ilber — Ag · · · · · · · · · · · ·	Chlorsilber — Ag Cl" · · · · · ·	0,75
tärkemehl — $C_6H_{10}O_5$ · · · · ·	Kupfer Cu (s. Tabelle VI, S. 748)	0.00
tickstoff — N · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Ammoniak — NH ₃ · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	0,82
" — 2N · · · · · · · · ·	(HN ₄ Cl) ₂ PtCl ₄	0,063
trontium — Sr · · · · · · · ·	Strontiumkarbonat — Sr CO ₂ · · ·	0,59
, – , · · · · · · · ·	Strontiumsulfat — SrSO ₄ · · · · ·	0,47
trontiumkarbonat — SrCO ₃ · · · ·	Strontiumsulfat — SrSO ₄ · · · · · · · Strontiumsulfat — SrSO ₄ · · · · · · · Strontiumnitrat — Sr(NO ₃) ₂ · · · · ·	0,80
trontiumoxyd — SrO	Strontiumntrat — Sr(NU ₃) ₃ · · · · · · · Strontiumltarbonat S-CO	0,69
	Strontiumkarbonat — SrCO ₃ · · · · Strontiumsulfat — SrSO ₄ · · · · ·	0,70 0,56
raubenzucker C _g H ₁₂ O ₆ · · · · ·	Kupfer — Cu (s. Tabelle III, S. 744)	',56
Veinsteinsäure — $C_4H_6O_6$	Schwefelsäure — $SO_8 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	1,87
Veinstein — $C_4H_4O_6$. HK · · · · ·		2,35
ink — Zn · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Zinkoxyd — ZnO · · · · · ·	0,80
	Schwefelzink — ZnS · · · · ·	0,67
inkoxyd — Zn()		0,83

Sachregister.

А.	Ammoniak-Flüssigkeit zum Auswaschen 725.
Abdampfrückstand, Bestimmung im Trinkwasser 605.	Ammoniaksalz (schwefelsaures Ammon) 176. — Bestimmung von Feuchtigkeit 176.
Abfalllauge (siehe auch Zuckerfabrikation) 450, 461.	— von Stickstoff 176. — Prüfung auf Rhodan 176.
Absinthin, Nachweis im Bier 556.	Ammoniakstickstoff, Bestimmung 136.
- desgl. in Spirituosen 514.	Ammoniak-Superphosphat, Untersuchung 171,
Absorptionsfähigkeit des Bodens für Sauer-	179.
stoff der Atmosphäre 63.	Ammoniumacetat-Lösung, Darstellung 724.
- des Bodens für Wasserdampf 61.	Ammoniumchlorid-Lösung, 732.
Absorptionsgrösse des Bodens für Pflanzen-	Ammoniumcitrat-Lösung, , 724,
	725, 733.
nährstoffe, Bestimmung derselben 48.	Ammoniumkarbonat-Lösung, " 732.
Absorptions-Koefficient des Bodens für Stick-	Ammoniumnitrat-Lösung, , , 724.
stoff nach Knop 51.	Ammoniumoxalat-Lösung, " 732.
Absüsswasser (siehe auch Zuckerfabrikation)	Anis, mikroskop. Nachweis 302.
450.	Apatite, Bestimmung der Feuchtigkeit 167.
Abwasser, Untersuchung desselben (siehe	— der Kohlensäure 167.
bei Wasser) 646.	— — der Phosphorsäure 167.
Ackersenf, mikroskop. Nachweis 308.	Arachis hypogaea, mikrosk. Nachweis 284.
Ackerspörgel, desgl. 317.	Aräometrische Fettberechnung nach Tabelle X
Adhäsion des Bodens, Bestimmung 65.	auf S. 762 und 763.
Agrostemma Githago 311.	
Ather als Denaturierungsmittel 509.	- Fettbestimmung (nach Soxhlet) 347.
Atherarten, Bestimmung in Spirituosen 512.	Arrak, (tewinnung 517.
Atherextrakt (Fett), Bestimmung 205.	Arsen, Bestimmung in Präcipitaten 169.
Atherisches Ol, Bestimmung in Spirituosen 512.	Aschen-Analyse 186.
Albumin, Bestimmung in der Milch 358.	- Berechnung und Zusammenstellung der
Aldehyd im Spiritus, Prüfung darauf 509.	Resultate 192.
Aleurites triloba 301.	— Bestimmung der Alkalien 190.
Alkalien, Bestimmung derselben 30.	— — von Blei 190.
Alkaloide, Bestimmung in Lupinen 251.	— — Chlor 191.
— im Bier 556.	— Eisenoxyd 189.
Alkohol, Bestimmung im Bier 549.	— — Kalk 189.
— in Maische 492.	— — Kieselsäure 189.
- in Schlempe 242.	— — Kohle 189.
— in spirituösen Getränken 496.	— — Kohlensäure 189.
— — im Wein 568.	— — Kupfer 190.
Alkoholmethode (Zuckerrübenextraktion) 443.	— — Magnesia 189.
— nach Scheibler 445.	— — Mangan 189.
— nach Stammer 443.	— — Phosphorsäure 190.
— nach Tollens-Rapp-Degener 445.	— — Reinasche 189.
Alkoholometer, Anwendung 496.	— — Sand 189.
Alkohol-Tabelle nach Hehner 782.	— der Säuren bezw. Schwefel.
— nach Windisch 788.	— — Schwefelsäure 191, 193.
Aloë, Nachweis im Bier 556.	— — — fertig gebildete 192.
— in Spirituosen 514.	— — Thonerde 189.
Ameisensäure, Nachweis in Spirituosen 511.	— — von Zink 190.
Amide, Bestimmung 199.	 der Braunkohlenasche 193. Brennstoffe 193.
Ammon schwefelsaures siehe Ammonieksels	— — Brennstone 193. — — Holzasche 193.
Ammon, schwefelsaures, siche Ammoniaksalz.	
Ammoniak, Bestimmung 136.	— pflanzlichen Stoffe 186.
desgl. im Wasser 608, 653.	— Steinkohlenasche 193.

Aschen-Analyse der tierischen Stoffe 192.

Berechnung von verschiedenen Feldspaten bei der Boden-Analyse aus den ge-Torfasche 193. - Veraschen mit Barythydrat 191. fundenen Kalium-, Natrium-, Calcium-- Verbrennen 186. und Magnesiummengen 35. — mit Sauerstoffgas 187.
— mit Zusätzen 187.
— ohne Zusätze 186. und Zusammenstellung einer ausführlichen Boden-Analyse 67. Beurteilung des Bieres 558. der Butter 413. - Vorbereitung 186. - des Brennereibetriebes 495. Asparagin, Bestimmung 199. Auswurfstoffe, Nachweis im Wasser 625. Avena sativa, mikroskop. Nachweis 265. Azotometer Knop-Wagner 137. -- der Gerste 525. - des Honigs 479 — des Hopfens 532. — der Kalksteine und Mergel 100. — der Milch 367. B. der Mineralbodenanalyse 68. - der Moorbodenanalyse 87. Backfähigkeit der Mehle, Bestimmung 247. - des Schweinefettes 426. Bakerguano, Untersuchung 159. - — auf Ásche 159. — des Thones 103. des Wassers 639.des Weines 590. - Feuchtigkeit 159. — — Phosphorsäure 159.
— — Sand 159. Bienenhonig (siehe Honig) 473. Bienenwachs 438. — — Stickstoff 159. Bakterien, Abbildung einiger Formen 330. freie Fettsäuren 439. Bakteriologische Untersuchung der Futter-- Jodzahl 439. mittel 233. - mineralische Substanzen 439. des Wassers 636, 657. Schmelzpunkt 439. Ballings Extrakt-Tabelle 765. specifisches Gewicht 438. Baryumchlorid-Lösung, Darstellung 732. Stärke 439. Barytlauge, Darstellung der titrierten 720. Baudouin'sche Reaktion 425. Verfälschungen 439. Verseifungszahl 439. Baumwollsamen, Erkennung 287. Bier 524, 546. Baumwollsamenöl, Eigenschaften 424.

Nachweis in Schweineschmalz 424: Untersuchung auf Alkaloide 556.

— Alkohol 549. Bechi'sche Reaktion 424. Beggiatoa-Arten in Schmutzwasser 658. - Asche 554. — — Bitterstoffe 556. Benzoësäure, Nachweis in Milch 366. — Dextrin 551. Berechnung des Entrahmungsgrades Milch 370. – Extrakt 549 - — Farbentiefe 554. des Geldwertes der Futtermittel und des - --- Glycerin 553. Mindergeldwertes bei Mindergehalt 336. — — Kohlensäure 552. -- des Mindergeldwertes der Düngemittel - Maltose 551. bei Mindergehalt 180.

- a) im allgemeinen 180. - Saccharin 556 - Salicylsäure 555. — — — b) für Knochenmehl 183. — — — c) für Thomasphosphatmehl 183. - Säure 552. saures schwefligsaures Calcium 554. - Reinheitsquotienten bei Spiritus-– — specifisches Gewicht 549. fabrikation 488. -- Stammwürze 550. — - Stickstoff 552. des Zuckersaftes 449. Trebervolumens und der nicht aufgeschlossenen Stärke bei Spiritus--- - Trübungen des Bieres 557. Vergärungsgrad 550. Viskosität 554. fabrikation 489. Vollmundigkeit 554. - Wassergehaltes bei Grün- und Rauh-Zucker 551.Beurteilung desselben 558. futter 235. Wasserzusatzes bei Milch 370. - der einzelnen Bestandteile des Grün- und - Rohstoffe 524. Rauhfutters auf ursprüngliche luft-- Gerste 524. trockne und wasserfreie Substanz 236. --- - Hektolitergewicht 524. Keimfähigkeit 525.
Schimmelbildung 525. Berechnung der Grösse eines fremden Fett-zusatzes zu Butter 409. der Resultate einer Stallmist-Analyse 125.
 - Verfälschung von Kleie aus dem Holzfasergehalt 253. --- -- Schnittprobe 525. -- Hefe 534. -- — Gärkraft 544.

Rice Dobatoffa Hofe out Carbroft 514	Dodan Minaralhadan Aufashliasaan
Bier, Rohstoffe, Hefe auf Gärkraft 544.	Boden, Mineralboden, Aufschliessen
— — Methode von Hayduck 545.	— — mit Salzsäure 24.
— — — Methode von Meissl 544.	— — mit Schwefelsäure 32.
— — reingezüchtete Hefearten 537.	— — Behandlung mit kohlensäurehaltigem
— — Reinzucht 540.	Wasser 24.
— — Untersuchung nach Hansen 534.	- Bestimmung von Alkalien 30.
— — Hopfen 529.	— — — Blei 44.
— — Alkoholextrakt 531.	— — Chlor (Kochsalz) 41.
— — Asche 530.	
— — Gerbstoff 530.	— — — Eisenoxydul 43.
— — Harzgehalt 531.	— — — Gips 18.
— — Hopfenmehl (Lupulin) 532. — — Schwefelung 532.	— — — Glühverlust 15.
— — Schwefelung 532.	— — Humus 15.
— — — Wasser 530.	— — Kalk 29.
— — Wertschätzung 532.	Kieselsäure, in Säure lösliche 25.
— — Malz 525.	— — — aufgeschlossene 32.
diastatische Kraft (Fermentativ-	— — Kohlensäure 17, 38.
	— — kohlensauren Erden 17.
vermögen) 529. — — Extraktbestimmung 526.	— — Kupfer 44.
Forbortisfo der Wänge 590	
— — Farbentiefe der Würze 529.	Magnesia 29.
— — hygroskopisches Wasser 526.	— — Mangan 28.
— — Maltose 528.	— — Phosphorsäure 27.
— — Probenahme 526.	— — Quarz, reiner 36.
Säure 528.	— — — Sand (Quarz + Silikate) 22.
— — Schnittprobe 529.	— — — Schwefel 41.
— — Würze 533.	— — Schwefelsäure 30.
— — Asche 534.	— — Silikatbasen, aufgeschlossene 18.
Dextrin 533.	— — Stickstoff, Gesamt 39. — — — als Ammoniak 39.
— — Extraktgehalt 533.	— — — als Ammoniak 39.
— — Farbentiefe 534.	— — — als Salpetersäure 40.
— — — Maltose 533.	Thon 20.
— — — Säure 534.	— — Thonerde 26.
— — Stickstoffsubstanz 533.	— — — Zink 44.
— — Wasser 524.	— — Beurteilung nach den Resultaten der
Bieressig 522.	Analyse 68.
Bierkrankheiten 548.	- Bodenkonstituenten, Bestimmung 14.
Bitterstoffe, Nachweis im Biere 556.	— — Chemische Analyse 20.
— Nachweis in Liqueuren 514.	— — Durchlüftigkeit 63.
Blausäure, Nachweis in Kirschwasser 511.	— Einteilung der Bodenarten 1.
	— Filtrationsfähigkeit 59.
Blei, Bestimmung (im Boden) 44.	— — Kohäsion 65.
Bleiacetat-Lösung, Darstellung 733.	
Bleiessig, Darstellung der Lösung 732.	— — (Schlämm-) Analyse 7.
Blochmann's Darstellung der Reagentien 734.	
Blutmehl 153.	- Kühn'scher " 8.
— Asche 154.	— Kühn-Wagner'scher " 9.
- Feuchtigkeit 154.	petrographische Bestimmung der
— Phosphorsäure 154.	gröberen Teile 22.
— Sand 154.	— physikalische Eigenschaften 45.
Stickstoff 153.	Porosität 47.
Boden:	— — Probenahme 4.
- Mineralboden	scheinbares Gewicht 47.
absolutes Gewicht, Bestimmung des 46.	— — Schöne'scher Apparat 10.
Absorptionsbestimmung für Nährstoffe	— — spec. Gewicht 45.
48.	— — Verdunstungsfähigkeit 57.
Apparat von Müller 50.	— — Volumgewicht 46.
— — Apparat von Zalomanoff 49.	— — Vorarbeiten 4.
— Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff 63.	— — Wärmeabsorption 64.
für Wasserdampf 61.	— — Wärmeleitung 65.
— Absorptions-Koefficient nach Knop 51.	- Wasser, chemisch gebundenes 15.
Adhäsion 65.	hygroskopisches 15.
Aufschliessen mit Borsäure 36.	Wasseraufsaugungsvermögen (Kapil-
— — mit Flusssäure 33.	larität) 56.
- mir timosphile oo.	1 1011001, 00.

Boden, Mineralboden, Wasserkapacität 51.	Butter, Untersuchung auf Wasser 408.
— Zusammenstellung der Resultate der	— — Wasser 408.
Untersuchung 66.	Buttermilch, Untersuchung 373.
Moorboden 78.	Butter-Refraktometer 418.
— — Berechnung der Analyse 87.	Butterschmalz 406.
— Bestimmung der Absorption von	Buttersäuregärung bei Futtermitteln 331.
Pflanzennährstoffen 85.	Buttersäurepilz, Beschreibung 331.
— — Beurteilung der Güte 87.	• ,
— — chemische Untersuchung 82.	. C.
pflanzenschädliche Stoffe 84.	Calainmaklania Damtallung Jan I Sonner 790
— physikalische Untersuchung 79.	Calciumchlorid, Darstellung der Lösung 732.
— Probenahme 78.	Camelina sativa, mikroskop. Nachweis 299.
— — Schwefel 84.	Candlenuss, " 301.
— — Stickstoff 84.	Cannabis sativa, " 296.
— Trockensubstanzbestimmung 83.	Capsella bursa pastoris , 314.
- Untersuchung der Bedeckungsmateri-	Carnaubawachs, Nachweis in Wachs 439.
alien auf pflanzenschädliche Stoffe 89.	Carum carvi, mikroskop. Nachweis 305.
— — Veraschung 83.	Caseïn, Bestimmung in Butter 408.
— — Vorbereitung zur Analyse 79.	— — in Käse 380.
Bodenprofile, Darstellung der 3.	— — in Milch 359.
Borax u. Borsäure, Nachweis in Milch 366.	Caseinprobe 368.
- Nachweis in Wein 588.	Cement (siehe auch Kalk), Untersuchung 109.
Brandpilze, Beschreibung der 322.	Cemente, gemischte 413.
Branntwein 516.	Ceresin, Nachweis in Wachs 441.
— (siehe auch Spiritus) 496.	Chamäleon-Lösung, Darstellung 1/100 Normal
Branntweinessig 522.	729.
Braunkohlenasche 193.	Chlorammonium-Lösung, Darstellung 732.
Brassica napus, mikroskop. Nachweis 281.	Chlorbaryum-Lösung, Darstellung 732.
olorogen 989 i	Chlorcalcium-Lösung, Darstellung 732.
rapa, . , , , 282.	Chlor, Bestimmnng im Boden 41.
Brechungsexponent, Bestimmung 389.	— in Pflanzenasche 191.
Brix' Extrakttabelle 769.	— — in Schmutzwasser 655.
Brücke's Reagenz, Darstellung 739.	— in Trinkwasser 615.
Brunnen, hygien. Anforderung an einen 645.	Citratmethode zur Bestimmung der Phos-
Brunnenwasser, siehe Wasser.	phorsäure 145.
Bucheckernöl 430.	Citronensäure-Lösung, Darstellung 724.
Buchnuss, mikrosk. Nachweis 301.	Cochenille-Tinktur, Darstellung 722.
Buchweizen, mikroskopischer Nachweis 270.	Cocos nucifera, mikroskop. Nachweis 291.
Butter 406.	Colchicin, Nachweis im Bier 556.
- Beurteilung der 413.	Colocynthin, Nachweis im Bier 557.
- Untersuchung auf Caseïn 408.	— in Spirituosen 514.
— — Cholesterin 401.	Coprolithe 167.
— Erstarrungspunkt 386.	- Feuchtigkeit 167.
Farbstoffe 411.	— Kohlensäure 167.
— — Fett 409.	— Phosphorsäure 167.
— - flüchtige Fettsäuren (Reichert-Meissl-	Cremometer, Beschreibung 356.
Wollny'sche Zahl) 391.	Crenothrix in Trinkwasser 633.
— — freie Fettsäuren 390.	Cruciferenöle, Beschaffenheit 403.
Getreidemehl, Kartoffelmehl etc. 413.	T
Jodzahl (Hübl) 394.	D.
Konservierungsmittel 411.	Denaturierungsmittel für Spiritus 508.
— — Milchzucker 408.	Dextrin, Bestimmung 215.
— — optisches Verhalten 410, 418.	— — in Bier 551.
— Probenahme 407.	— — in Maische 487.
— Phytosterin 401.	— — in Stärkezucker 467.
— — Ranzigkeit 413.	Dextrose, Bestimmung 210.
— — Salze 408.	- neben Lävulose 210.
Schmelzpunkt 386.	- Berechnung der Dextrose aus dem ge-
specifisches Gewicht 386.	wogenen Kupfer, Tabelle 746.
— unlösliche Fettsäuren (Hehner) 396.	Dialyse des Honigs 476.
Werseifungszahl (Koettstorfer) 390,	Diastase, Darstellnng 727.
392.	- Prüfung in der Maische 489.

Düngemittel, Untersuchung von Knochen-Diastatische Kraft des Malzes 529. Dicksaft (siehe auch Zuckerfabrikation) 450. Diphenylamin, Darstellung der Lösung: mehl 154. Ledermehl 153. zur Prüfung der Milch auf Salpetersäure - - Maldenguano 159. — — Mejillones-Guano 159. — — Natronsalpeter 173. 361. zur Prüfung des Wassers auf Salpeter-- — Peruguano 156. - — Phosphatgips 176. - — Phosphorit 167. säure 613 Düngemittel, künstliche 132. - Allgemeine Untersuchungsmethoden 132. Ammoniakstickstoff: — präcipitierte Phosphate 167.
— Salpeter 173. - Destillation mit Natron oder Magnesia 136. - nach Knop-Wagner (Azotometer) - Superphosphat 171. — Superphosphatgips 176. 136. Thomasphosphatmehl 160. - nach Schlösing 136. — — — Wolle 153. — — — Wollstaub 153. Gesamtstickstoff nach Kjeldahl 132.
 – salpetersäurefreie oder salpeter-Düngergemische (Ammoniak-Superphosphat, säurearme Stoffe 132. Salpeter-Superphosphat, Kali-Superphos-— — Kalibestimmung 151. — — Phosphorsäure 142. phat, Kali-Ammoniak - Superphosphat), Untersuchung 179. - - an Eisenoxyd und Thonerde ge-Feuchtigkeit 180. bundene 151. - Kali 180. citratlösliche 146. - Phosphorsäure 180. — — — wasserlösliche 142. Stickstoff 179. – — wasserunlösliche 143. – — Citratmethode 145. Düngerkontrolle 184. Dünnsaft (siehe auch Zuckerfabrikation) 450. - - Molybdänmethode 143. Durchlüftbarkeit des Bodens, Bestimmung 63. – – Titration mittelst Molybdänlösung und Leim 147. Salpeterstickstoff nach Kjeldahl—Jodl-Einstreumittel für Stallmist 128. baur 135. - Bestimmung von Asche 130. Kjeldahl-Förster 135. – Sand 130. — mit dem Nitrometer 141. — — Stickstoff 130. - Wasser 129. - — Reduktion zu Ammoniak 139. Wasseraufsaugungsvermögen 129. — — nach Böttcher 140. - - - nach König 139. - - - nach Schmidt 141. — — Beurteilung 130. Eisenchlorid-Lösung, Darstellung 733. Eisenoxyd, Bestimmung neben Thonerde 26. -- -- nach Ulsch 141. — in Kalkstein, Mergel, etc. 99.

— in Wasser 619. — — Reduktion zu Stickoxyd (Schlösing Wagner) 138.

— Berechnung des Mindergeldwertes der Düngemittel bei Mindergehalt 180. Eiweiss, Bestimmung von Reineiweiss (nach Massregeln für die Düngerkontrolle 184. Stutzer) 196. Roheiweiss im Harn 117. Vorbereitung der Proben im Laboratorium 152. Untersuchung von Ammoniaksalz Prüfung auf, in Schmutzwasser 654. Eiweissstoffe, Bestimmung in der Milch 358. Elaïdinprobe 402. (schwefelsaures Ammon) 176. - Apatit 167. Elais guineensis, mikroskop. Nachweis 290. Emmerlings Fettextraktionsapparat 206. - - Bakerguano 159. - Blutmehl 153.
- Coprolithen 167.
- Düngergemischen 179. Ensilage-Futter, Untersuchung (siehe auch Futtermittel) 237. - Fischguano 153. Entfärbungskraft der Knochenkohle 463. Erdnuss, mikroskopischer Nachweis 284. Erdnussöl 430. - Fleischdungemehl 153. - — — Guano 156. - — — Gips 176. Erstarrungspunkt der Fette, Bestimmung 387. - - Haaren 153. Ervum Lens, mikroskop. Nachweis 275. Essig 517. — — Hornmehl 153. — — Kalisalpeter 175. - Prüfung auf Aldehyd 520. - - Kalisalzen (Kochsalz, Viehsalz) 178. — Alkohol 519. - - Knochenasche 159. Extrakt 518. - Knochenkohle 159. - Farbstoffe 522.

Essig, Prüfung auf freie Mineralsäuren 520.	Futterstoffe 195.
fremde freie organische Säuren 521.	- Allgemeine Untersuchungsmethoden 195.
- Konservierungsmittel 522.	- Bestimmung von Asche 232.
— — Metalle 521.	— — Eiweiss 196.
— — Mineralstoffe 518.	- Fett (Ätherextrakt bezw. Rohfett)
 — Säuregehalt 518. 	205.
— - scharfe Pflanzenstoffe 521.	freien Fettsäuren oder Ranzigkeit des
— — specifisches Gewicht 518.	Fettes 206.
 Unterscheidung einzelner Essigsorten 522. 	— — Holzfaser 226.
Essigpilz 331.	nichteiweissartigen Stickstoffverbin-
Extraktbestimmung in Bier 549.	dungen 198.
— in Bierwürze 533.	— — Amidosäuren 200.
— in Malz 526.	— — Ammoniak 199.
— in Spirituosen 513.	— — Pentosanen 223.
— in Wein 568.	— — Säureamidstickstoff 199.
Extrakttabelle nach Balling 765.	— — Salpetersäure 203.
— nach Brix 769.	Prüfung auf Beschaffenheit (Schimmel-
- nach Halenke-Möslinger 795.	und Fäulnispilze) 233.
- nach Schultze-Ostermann 776.	— — Reineiweiss nach Stutzer 196.
- nach Windisch 790.	— — Rohproteïn (Gesamtstickstoffsubstanz)
Maria II III Calabora 1001	195.
F.	– – Stärke 220.
Fäces, siehe Harn und Kot.	— Trennung der Stickstoffverbind. 196.
Fagus silvatica, mikroskop. Nachweis 301.	— — verdauliche Kohlenhydrate (nach
Farbenmass nach Stammer 456.	Stutzer) 223.
Farbstoffe in Butter 411.	— — verdauliche Stickstoffsubstanz bezw.
- in Spirituosen 514.	unverdauliches Nukleïn 203.
— in Wein 577.	— — Wasser (bezw. Trockensubstanz) 195.
	— — wasserlösliche Stoffe 208.
Fäulnispilze, Prüfung auf 233. — Abhildung einiger Formen 330.	— — wasseriositche Bone 200. — — — Asche 209.
Fehling'sche Lösung, Darstellung 726.	— — Ascile 205. — — Extrakt 208.
Feld-Pfennigkraut, mikroskop. Abbild. 314.	
Fenchel, desgl. 304.	— — lösliche Kohlenhydrate 210.
	— — — Stickstoffverbindungen 209. — — Rohrzucker 214.
Fermentativvermögen des Malzes, Bestim-	— — Traubenzucker (Invertzucker,
mung desselben 529.	Waltered 910
Ferrichlorid, Darstellung der Lösung 733.	Maltose) 210. — — Trockensubstanz 208.
Ferricyankalium , , , , 732. Ferrocyankalium , , , , 732.	— die in den Futtermitteln vorkommenden
Ferrocyankalium , , , , 732. Fesca's Wage 483.	schädlichen Pilze 320.
	- Brandpilz 322.
Fett, Bestimmung 205, 244 (über die ein-	— — Getreiderost 324.
zelnen Fettbestimmungsmethoden in der	- Kartoffelpilz 320.
Milch siehe diese). Fette, Untersuchung der (siehe Öle) 387.	— Meltaupilz 325.
Fettextraktionsapparat 206, 207.	— Mutterkorn 326.
	— Schimmelpilze 327.
Fettsäuren, freie, Bestimmung 205, 206. Filtrationsfähigkeit des Bodens 59.	- Spaltpilze 330.
Fischguano und Fleischdüngemehl 153.	— einige in verdorbenen Futtermitteln vor-
- Asche 154.	kommende tierische Schmarotzer 332.
	— Heumilbe 333.
Feuchtigkeit 154.Phosphorsäure 154.	— Kornwurm 332.
— Sand 154.	— Mehlmilbe 333.
- Stickstoff 153.	— allgemeine Grundsätze für den Handel
Fleischfuttermehl, mikroskop. Abbild. 319.	mit Futtermitteln 334.
Flugbrand, Beschreibung 323.	- Geldwertsberechnung der Futtermittel
Flugstand, Beschädigung durch (siehe Rauch-	und Minderwertsberechnung bei
beschädigung).	Mindergehalt 336.
Foeniculum officinale, mikroskop. Nachweis	— Grün- und Rauhfutter 233.
304.	- Berechnung des ursprünglichen
Füllmassen (siehe auch Zuckerfabrikation) 450.	Wassergehaltes 235.
Furfurol, Prüfung des Spiritus auf 510.	- Bestimmung der einzelnen Bestand-
Fuselöl, Bestimmung nach Marquardt 505.	teile 236.
— nach Röse-Stutzer-Reitmair 500.	- Probenahme 233.
nuon avono othragi-atoitimum ooo.	A TODORGIMO BOO.

Futterstoffe, Grün- und Rauhfutter,	Futterstoffe, mikroskop. Nachweis von
Wasser 234.	Unkrautsamen:
— — Zerkleinerung 234.	Feld-Pfennigkraut 314.
— Körner, Mehle 246.	— — Hederichsamen 307.
— — Alkaloidbestimmung in Lupinen 251.	— — Hirtentäschchen 314.
- Backfähigkeit, Bestimmung 247.	— — Knöterich, ampferblättriger 313.
- Nachweis von Mutterkorn 246.	— — Kornrade 311.
— — des Olens von Weizen 249. — — Stärke 246.	— — — Kresse 315. — — — Kümmel 305.
- Volumgewicht 251.	— — Sauerampfer 312.
- zolltechnische Prüfung 250.	— — Senf, schwarzer 309.
- Mikroskopische Untersuchung 253.	weisser 310.
- Mikroskopischer Nachweis von:	— — — Steinnuss 317.
Cerealien und ähnliche, stärkereiche	— — — Vogelmiere 311.
Futtermittel 256.	— — Wachtelweizen 316.
— — Buchweizen 270.	— Wegerich 312.
— — Gerste 263.	— — Windenknöterich 315.
— — Hafer 265.	- Ölkuchen, Kleie 252.
— — Mais 269.	- Ölsamen 244.
— — — Reis 267. — — — Roggen 257.	— — Fett 244. ∴ — Holzfaser 245.
— — Roggen 251. — — — Weizen 259.	- Ranzigkeit des Fettes (freie Fett
— — Nachweis des Roggenmehls im	säuren) 245.
Weizenmehl 260 und Tafel am	— — Senföl 245.
Schluss.	— — Stärke 245.
Fleischfuttermehl 319.	— - wasserlösliche Stoffe 245.
— — Kartoffelmehl 271.	- Sauerfutter, Pressfutter (Ensilage),
— — Leguminosen 272.	Schnitzel 237.
Linse 275.	— Fett 239.
— — Lupine 276.	— freie flüchtige Säuren 239.
— — Sandwicke 277.	— gebundene flüchtige Säuren 239.
— — — Saubohne 274. — — — Schotenerbse 273.	— Stickstoff 238. — Schlempe, Pülpe, Melasse, Treber,
Scholenerose 275. Sojabohne 277.	Trester 239.
— Rückstände der Ölfabrikation 278.	— — Alkohol 242.
Anis 302.	Asche 241.
— — Baumwollsamen 287.	Dextrin 241.
— — — Buchnuss 301.	— — Fett 240.
Candlenuss 301.	freie Säuren 240.
— — Erdnuss 284.	Schwefelsäure 241.
— — Fenchel 304.	— Glycerin 242.
— — Hanfsamen 296.	- Holzfaser 241.
— — — Kohlsaat 283. — — — Kokosnuss 291.	— Stickstoff 240. — Wasser 239.
Kokoshuss 291. Leindotter 299.	— Wasser 255. — — Zucker 241.
— — Leinsamen 278.	— Wurzelgewächse, Kartoffeln, Rüben 242.
— — Mohnsamen 292.	Asche 244.
— — Nigersamen 297.	— Probenahme 242.
— — Nigersamen 297. — — Ölmadie 298.	— — Rohrzucker 243.
— — Olivenkerne 305.	— — specifisches Gewicht 244.
— — Palmkerne 290.	— — Stärke 243.
— — Raps- und Rübsensamen 280.	- Traubenzucker 243.
	— — wässeriger Extrakt 243.
— — Ricinussamen 306.	317
— — Sesamsamen 289.	— — Wasser 243.
— — Sesamsamen 289. — — Sommerrübsen 282.	
— — Sesamsamen 289. — — Sommerrtibsen 282. — — Sonnenblumenkerne 294.	G.
— — Sesamsamen 289. — — Sommerrübsen 282. — — Sonnenblumenkerne 294. — — Walnuss 303.	Gallisin im Honig 475.
 — — Sesamsamen 289. — — Sommerrtibsen 282. — — Sonnenblumenkerne 294. — — Walnuss 303. — — Winterraps 281. 	G. Gallisin im Honig 475. Gänsefett 428.
 — — Sesamsamen 289. — — Sommerrtibsen 282. — — Sonnenblumenkerne 294. — — Walnuss 303. — — Winterraps 281. — — Sägemehl 318. 	Gallisin im Honig 475. Gänsefett 428. Gärkraft der Hefe 544. Gärungspilze 331.
 — — Sesamsamen 289. — — Sommerrtibsen 282. — — Sonnenblumenkerne 294. — — Walnuss 303. — — Winterraps 281. 	G. Gallisin im Honig 475. Gänsefett 428. Gärkraft der Hefe 544. Gärungspilze 331. Geldwertsberechnung der Düngemittel 180.
Sesamsamen 289 Sommerrübsen 282 Sonnenblumenkerne 294 Walnuss 303 Winterraps 281 Sägemehl 318 Unkrautsamen 307.	Gallisin im Honig 475. Gänsefett 428. Gärkraft der Hefe 544. Gärungspilze 331.
Sesamsamen 289 Sommerrübsen 282 Sonnenblumenkerne 294 Walnuss 303 Winterraps 281 Sägemehl 318 Unkrautsamen 307 Ackersenf 308.	G. Gallisin im Honig 475. Gänsefett 428. Gärkraft der Hefe 544. Gärungspilze 331. Geldwertsberechnung der Düngemittel 180.

812 Sachregister. Harnsäure, Bestimmung im Harn 116. Harnstoff, Bestimmung im Harn 116. Härte-Bestimmung in Wasser 621. Gerste, mikroskopische Abbildung 263. Gesteine, Untersuchung 93.

— Aufschliessen mit Borsäure 94. Harz, Bestimmung im Hopfen 531.

— Bestimmung im Wachs 442.

Harzöl, Nachweis von 436.

Hederich, mikroskopische Abbildung 307. — mit Flusssäure 93. - — kohlensaurem Baryum od. Baryumhydroxyd 93. - kohlensaurem Kalium-Natrium 93. Bestimmung von Eisenoxydul 95.
kohlensauren Verbindungen 95. Hefe 534. Analyse derselben 534. Quarzgehalt 94.
Schwefelverbindungen 95. -Arten, mikroskopische Abbildung 537. Prüfung auf Gärkraft 544. – — Silikaien oz. – Verwitterbarkeit 96. Reinzucht 540. Helianthus annuus, mikroskop. Nachweis 294. Getreiderost 324. Heumilbe, Abbildung 333. Gips, als Einstreumittel für Stallmist 176. Hippursäure, Bestimmung im Harn 116. Hirtentäschehen, mikroskopische Abbild. 314. Bestimmung im Boden 18. Holzasche, Untersuchung 193. Holzessig, Erkennung 523. Holzfaser, Bestimmung 226. Holzgeist 505. - Untersuchung auf Feuchtigkeit 178. - Kalk 177. -- Magnesia 177. - — Sand 177. — Schwefelsäure 177. als Denaturierungsmittel 505. - Unlösliches 177. Prüfung auf, im Spiritus 506. Honig 473.

— Untersuchung auf Asche 476.

— Dextrin 478. Glycerin, Bestimmung in Bier 553.
— in Fetter 399. — in Schlempe 242. – in Wein 573. - Dextrose 475. Dialyse 476.
 Gallisin 475. Goldewe u. Schönjahn'scher Keimapparat 709. Gossypium herbaceum, mikrosk. Nachweis 287. - Invertzucker 475. Grünfutter (siehe auch Futtermittel) 233. Lävulose 475.
optisches Verhalten 474.
Pollen 476. Guano (siehe Peru-Guano) 156. Guizotia oleifera, mikroskop. Nachweis 297. - Rohrzucker 475. H. Verfälschung mit 474. Säure 476. Haare 153. - Untersuchung auf Asche 154. - Feuchtigkeit 154. - Phosphorsäure 154. specifisches Gewicht 474. Stickstoff 476. Verfälschungen 476. — — Sand. 154 - vergärende Stoffe 477. - Stickstoff 153. Wachs 476. - Wasser 474.
Hopfenbitter, Prüfung auf 556.
Hopfenmehl, Bestimmung des 532. Hafer, mikroskopische Abbildung 265. Hammelfett 428. Hammeltalg 428. Hordeum vulgare, mikroskop. Nachweis 263. Hornmehl 153. Hanfsamen, mikroskopische Abbildung 296. Harn 114. Untersuchung anf Asche 154.
Feuchtigkeit 154.
Phosphorsäure 154. Untersuchung auf Ammoniak 116. Asche 115. Chlor bezw. Kochsalz 118. — — Sand 154. — — Stickstoff 153. - Eiweiss 117. - Harnsäure 116. - Harnstoff 116. Humus, Bestimmung im Boden 15. - Hippursäure 116. - in Kalksteinen und Mergeln 99. Kohlensäure 118. - Kohlenstoff 118. - Phosphorsäure 118. I.

- Schwefel 119. - Schwefelsäure 119.

Stickstoff 115.

 Wasserstoff 118. - Zucker 117.

- specifisches Gewicht 114.

Trockensubstanz 114.

Indigo-Lösung, Darstellung zur Prüfung auf Salpetersäure 733. Invertzucker, Bestimmung 214. Invertzucker neben Rohrzucker 451. Berechnung aus dem gewogenen Cu Tabelle 748.

J.

Japanwachs, Nachweis im Bienenwachs 442. Jauche, Untersuchung derselben 128. Jodzahl, Bestimmung nach Hübl 394. Juglans regia, mikroskop. Nachweis 303.

K.

Kakaoöl 431. Kali, Bestimmung 30, 151. Kali-Ammoniak-Superphosphat-Untersuchung Kalilauge, Darstellung der Lösung 731. Kalisalze (Kochsalz und Viehsalz) 178. Untersuchung auf Alkalien (Kali und Natron) 178. — Chlor 179. - Feuchtigkeit 178. Kalk 179. - Magnesia 179. - in Säure unlöslichen Rückstand (Thon, Sand, etwaiges Wermutpulver bei Viehsalz) 179.

— — Schwefelsäure 179. Kali-Superphosphat, Untersuchung 179. Kaliumpermanganat, siehe "Chamäleon". Kalk, Bestimmungsmethoden desselben 29.

- gebrannter 107.
- Bestimmung von Kohlensäure 108.
- — schnelle Qualitätsbestimmung 108.

— vollständige Analyse 108.
— von Wasser 107.

— Kalkwasser, Kalkmilch, Darstellung 731. Kalksaccharat, Untersuchung des 458. Kalkstein-Untersuchung (siehe auch Mergel)

Kaolin, Zusammensetzung 103.

Kapillaranziehung des Bodens, Bestimmung der 56.

rtoffeln, Untersuchung für Brennereizwecke 481 (siehe auch Futtermittel 242). Kartoffeln, Kartoffelmehl, mikroskop. Abbild. 271. Kartoffelpilze,

Käse 376. Anhaltspunkte für die Beurteilung 383. bakteriologisch-mikroskopische Unter-

suchung 383.

- Untersuchung auf Caseïn (Gesamt-Stick-stoffsubstanz) 380.

- Fett 380.

- fremde Zusätze 382.

– Käsegift 382. – – lösliche Stickstoffverbindungen 380.

- - Milchzucker 381. - Mineralstoffe 381.

- Probenahme 379.

– Säure 381. – Wasser 379.

Käsefehler 377.

Käsegift 382.

Käsemilbe 333.

Keimapparat von Goldewe und Schönjahn 709.

von König 708. von Nobbe 707.

von Stainer 709.
 Keimbett aus Fliesspapier 708.

Keimfähigkeit der Samen, Ermittelung 706. Kirschbranntwein, Erkennung 516.

Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungsmethode 132.

Kleeprobenstecher von Nobbe 704.

Kleie, Untersuchung 252. Knapp'sche Lösung, Darstellung 727. Knochenasche und Knochenkohle, Unter-

suchung als Düngemittel 159. Untersuchung auf Ätzkalk 160.

- — Feuchtigkeit 159.

- — Kohlensäure 160.

- Phosphorsäure 159.

 — Salzsäure 160. - Schwefelsäure 160.

Knochenkohle, Untersuchung für die Zucker fabrikation 462.

- auf Entfärbungskraft 463.

-, -- -- Kohlensäure 464. -- -- Kohlenstoff, Sand und Thon 463. - — — Schwefelsäure und Schwefel 462.

— — — Wasser 462.

- - Zuckergehalt 464.

Knochenmehl 154.

- Untersuchung auf Asche 154. - -- Feinheit 155.

- Feuchtigkeit 154.

-- - haut- und hornartige Stoffe 155.

- Phosphorsäure 154.

- — Sand 154. - — Stickstoff 154.

was ist Knochenmehl? 155.

Knöterich, ampferblätteriger, mikroskopische Abbildung 313.
Knop'scher Schlämmcylinder 10.
Kochsalz (Viehsalz) 178.

Nachweis im Boden 41.

— im Wein 585.

Kognak 516.

Kohäsion des Bodens, Bestimmung der 65. Kohlenhydrate, Bestimmung derselben 208. – verdauliche 223.

Kohlensäure, Bestimmung im Bier 552.

— im Boden 17.

im Kalk 108.

- im Mergel und Kalkstein (nach Scheibler) 98.

— — im Thon 102. — — im Wasser 616.

- Berechnung nach Scheiblers Methode Tabelle 743.

Kohlsaat, mikroskopische Abbildung 283. Kokosnuss,

Kokosnussöl 431.

Kolzaöl 430.

Kondensierte Milch 375.

Asche 376.

T.

Kondensierte Milch, Beurteilung 376. Fett 375.

Milchzucker 376.

Proteïnstoffe 375.

Rohrzucker 376. Wasser 375.

König's Keimapparat 708. Königswasser, Darstellung 731.

Körner der Cerealien, Untersuchung 246.

— der Leguminosen, Untersuchung 246.

Konservierungsmittel für Bier 554.

Butter 416.Milch 366.

- Stallmist 128, 131.

Kornprobenstecher 704. Kornrade, mikroskopische Abbildung 311.

Kornwurm, Abbildung 332.

Kot 119.

allgemeine Untersuchung 119.

der Stoffwechselprodukte Bestimmung darin 120.

Kottonöl 430.

Kraut, siehe Obstkraut.

Kresse, mikroskopische Abbildung 315.

Kühn'scher Schlämmcylinder 8.

Kümmel 305.

Kupfer, Bestimmung im Boden 44.

in der Pflanzenasche 190.

Kupferhydroxyd, Darstellung zum Fällen

der Eiweissstoffe 726. Kupferlösung, Fehling'sche, Darstellung 726.

L.

Labessenz, Untersuchung von 383.

Labgärprobe 365.

Labpulver, Untersuchung von 383. Lackmustinktur, Darstellung 684.

Laktobutyrometer, Bestimmung des Milch-

fettes mit 355. Berechnung des Fettgehaltes nach Tabelle XI 764.

Laktodensimeter, Anwendung 344.

Korrektionstabelle für die Laktodensi-metergrade 760, 761.

Laktokrit, Anwendung 356. Laktoproteïn, Bestimmung in der Milch 359.

Laktoskop 357. Lävulose, Bestimmung neben Dextrose 210. Ledermehl 153.

Untersuchung auf Asche 154.
Feuchtigkeit 154.

- - Phosphorsäure 154.

— — Sand 154.

- Stickstoff 153.

Leguminosensamen 272.

Leindotter, mikroskopische Abbildung 299.

Leinöl, Untersuchung von 430.

Leinsamen, mikroskopische Abbildung 278. Leptomitus lacteus in Schmutzwasser 661. Leuchtgasbestandteile im Wasser 627.

Linse, mikroskopische Abbildung 275.

Linum usitatissimum, mikrosk. Abbild. 278.

Liqueur, Untersuchung 496.
Liqueur, Untersuchung 496.
Lösungen, Darstellung derselben für die Analyse 717 bis 734 (über die Darstellung der einzelnen Lösungen siehe bei den betreffenden Stichwörtern) desgl. nach Blochmann 734.

Lupine, mikroskopische Abbildung 276. Lupinenalkaloïde, Bestimmung der 251. Lupinin, Bestimmung des 251

Lupinus luteus, mikroskop. Abbildung 276. Lupulin, Bestimmung des 532.

M.

Madia sativa, mikroskop. Abbildung 298. Magensaftlösung, Darstellung 726. Magnesia, Bestimmungsmethode derselben 29. Magnesiamixtur, Darstellung 725. Mais, mikroskopische Abbildung 269. Maisbrand, Abbildung und Beschreibung 323. Maldenguano 159.

Untersuchung auf Asche 159.

Feuchtigkeit 159.

- Phosphorsäure 159.

Sand 159.
Stickstoff 159.

Maltose, Bestimmung 214.
— in Maische 490.

Berechnung aus dem gewogenen Kupfer.
 Tabelle V 749.

Malz, Untersuchung des 525.

Tabelle V 749.

Malz, Untersuchung des 525.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

Tabelle V 749.

**Tabe

Malzessig, Untersuchung des 523. Malzkraut (siehe auch Obstkraut) 469.

Mangan, Bestimmung desselben 28.

Mangan, Bestimmung desselben 28.

Margarine 416.

— Prüfung auf Sesamöl 417.

— Untersuchung mit dem Refraktometer 418.

Margarinekäse 417.

— Prüfung auf Sesamöl 417.

— Untersuchung mit dem Refraktometer 421.

Marktkontrolle 371.

Massregeln für den Milchhandel 372.

— für die Düngerkontrolle 184

für die Düngerkontrolle 184. für die Futtermittelkontrolle 334.

für die Milchkontrolle 371.

Mehl, Untersuchung 257.

Mehle der Cerealien, Untersuchung 246.

— der Leguminosen, Untersuchung 246. Mehlmilbe, Abbildung 333. Meltaupilz, Beschreibung 325.

Mejillonesguano 159.

— Untersuchung auf Asche 159.

Feuchtigkeit 159. Phosphorsäure 159.

- Sand 159.

- Stickstoff 159.

Melasse, Untersuchung 239.

Verwendung für Spiritusfabrikation 485. Untersuchung in der Zuckerfabrikation 450.

Melassekalk, Untersuchung 458. Menyanthin, Nachweis im Bier 557.

Mergel 97. - Beurteilung 100. Untersuchung auf Eisenoxydul 99. — — Kohlensäure, gewichtsanalytisch 98. — — mach Scheibler 98. — — organische Stoffe 99. - - Schwefelverbindungen 99. — — Wasser 98. Verwitterbarkeit 100. --- vollständige Analyse 99. Metaphenylendiamin, Darstellung der Lösung 733. Metaphenylendiaminprobe auf salpetrige Säure 610. Mikroskopische Untersuchung der Futtermittel 253. Mikroskopische Untersuchung des Wassers 628, 657. Milbe (Heumilbe, Mehlmilbe), Abbild. 838. Milch, abgerahmte, Untersuchung 373. — — kondensierte, siehe auch kondensierte Milch 375. Voll- 339. Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades 370. Bestimmung von Albumin 358. — Asche 360. — — Caseïn 359. — — Caseïnprobe 864. -- - Fett 345. — — mach dem aräometrischen Verfahren 347. --- -- Centrifugal-Verfahren 350. – – nach der Gewichtsanalyse 346. — — mit dem Refraktometer 354. — — mach annähernden Methoden 355. — Gärprobe 364. - Gesamtstickstoff 358. -- - Gesamt-Eiweissstoffe 358. – Haltbarkeit 364. – – Labgärprobe 365. — — Laktoproteïn 359. -- -- Milchzucker 359. – Saure 362. — — Salpetersäure 361. — Serum, Untersuchung des 360. — врес. Gewicht 341. – - Trockenrückstand 357. - - Wasser 357. — Wasserzusatz, Nachweis 360. Anhaltspunkte für die Beurteilung 367. Aräometrische Fettbestimmungsmethode von Soxhlet 347. - - Tabelle zur Berechnung 762, 763. Centrifugalverfahren 350. Korrektions-Tabelle 760, 761. Kremometer 355. Laktobutyrometer 355. - - Berechnung des Fettgehaltes nach demselben, Tabelle 764. Laktodensimeter 344. - Laktokrit 356.

Milch, Laktoskop (Feser) 357. Massregel für den Milchhandel 372. - Milchfehler 339 Nachweis von Bakterienkeimen 366. Benzoësäure 866. — — Borsäure 366. Formaldehyd 367. Konservierungsmitteln 366. -- -- Salicylsäure 366. — — Soda 366. Stallprobe 368. Unterscheidung von frischer und gekochter 365. Milchfehler 339. Milchhandel, Massregeln für 372. Milchkontrolle 371. Milchkonserven 374. Milchaerum 360. Milchzucker 210. - Berechnung aus dem gewogenen Kupfer, Tabelle 752. Bestimmung in Butter 408. -- -- in Käse 381. -- — in Milch 359. Millon's Reagens, Darstellung 734. Mineralol, Nachweis von 486. Mineralphosphat, Untersuchung von 167. Mineralsäure, freie, Nachweis im Essig 520. Mohnöl 430. Mohasamen, mikroskop. Abbild. 292. Molken, Untersuchung von 373. Molybdänlösung, Darstellung 724. Molybdänmethode, Bestimmung der Phosphorsäure nach 143. Molybdänrückstände, Aufarbeitung 740. Moorboden, Untersuchung von (siehe auch Boden) 78. Most, Untersuchung von 561. Mostwagen nach Babo (Klosternenburger) 562. - - Balling (Saccharometer) 562. — — Oechsle 561. — — Schmidt-Achert 561. — Wagner 562. Vergleichende Angaben verschiedener, Tabelle 747. Mucor mucedo, Abbildung 328. Mus, Untersuchung (siehe auch Obstkraut) Mutterkorn, Abbildung u. Beschreibung 326. Nachweis im Mehl 246. N. Nährgelatine, Darstellung zu Plattenkulturen 636. Natriumacetat-Lösung, Darstellung 733.

١

Nährgelatine, Darstellung zu Plattenkulturen 636. Natriumacetat-Lösung, Darstellung 733. Natriumkarbonat-Lösung, Darstellung 731. Natriumphosphorwolframat, Darstellung der Lösung 729. Natriumphosphat-Lösung, Darstellung 732. Natron, Bestimmung 30. Natronlauge, Darstellung der Normal-720.

— gewöhnl. Lösung 731. Öle und Fette, Verhalten zu Schwefelsäure 402. Nesslers Reagens, Darstellung 730. Neutralfett, Bestimmung in d. Fetten 390. Ölkuchen Untersuchung 252. Nigersamen, mikroskop. Abbild. 297. Nobbe'scher Keimapparat 706. Nobbe'scher Klee- u. Kornprobenstecher 704. Ölmadie, mikroskop. Abbildung 298. Ölsamen 244. Olea europaea, mikroskop. Abbildung 305. Olivenkerne, mikroskop. Abbild. 305. Olivenöl, Eigenschaften 429. Nobbe'sche Spreufege 707. Normal-Lösungen, Darstellung der Normal-Organische Stoffe, Bestimmung im Boden 14.

— — im Mergel und Kalkstein 99.

— — im Wasser 606, 652.

Oryza sativa, mikroskop. Abbildung 267. Alkalilaugen 720. der Normalsäuren 717. Nussöl 430. Oxalsäure, Bestimmung im Guano 157. 0. Obergrund und Oberkrume im Boden 2. Obst, Untersuchung von 560. Obstessig 522. Palmkerne, mikroskop. Abbild. 290. Palmkernöl 431. Obstkraut 469. Untersuchung auf Mineralstoffe 471.
optisches Verhalten 470.
Säure 471. Pankreassaft, Darstellung 689. Papaver somniferum, mikrosk. Abbild. 292. Paraffin in Wachs 441. - Stickstoff 471. — Wasser 470.
 — Zucker 470. Pentosane, Bestimmung 223. Peruguano 156. Öle und Fette 386. Untersuchung auf Acetylzahl 398. Bestimmung des flüssigen und festen Anteils der unlöslichen Fettsäuren 396. Brechungsexponent (Refraktometer) 389. Cholesterin 401. - Elaidinprobe 402. - Erstarrungspunkt 387. – Esterzahl (Acetylzahl) 398. - freie Fettsäuren 390. Glycerin 399. Jodzahl (Hübl) 394. Lösliche flüchtige Fettsäuren (Reichert-Meissl) 391.

— Neutralfett 390.

— Ölsäure 397.

– — Phytosterin 401.

- Polarisation 389.

— Schmelzpunkt 387.

Öle **39**0.

- Reaktionen einiger Fette 424.

spektroskopische Untersuchung 389. - Untersuchung auf unlösliche Fettsäuren (Hehner) 396.

- Unterscheidung der einzelnen Fette und

der trocknenden Öle von den nicht

- Sauerstoffaufnahme 403.

spec. Gewicht 386.

trocknenden 402. von Harzöl 436.

— von Teeröl 436.
— unverseifbare Bestandteile 400.

- Kolophonium, Nachweis 435.

- Verhalten zu einzelnen Reagentien 402.

- von Mineralöl 436.

– zu Sauerstoff 403.

sonstige Bestandteile 159.
Stickstoff 159. roher 156. Untersuchung auf Ammoniakstickstoff 156.

— Asche 158. Feuchtigkeit 157. Gesamtstickstoff 156. Kali 157. Oxalsäure 157. Echtheit 158. - Phosphorsäure 157. Salpetersäurestickstoff 156. Sand 158. Pflanzenasche, Darstellung u. Untersuchung (siehe auch Aschenanalyse) 186. Pflanzenwachs 442. Phenolphthalein, Darstellung d. Lösung 722. Phenylhydrazinverfahren zur Bestimmung der Pentosane 223. Phloroglucinverfahren zur Bestimmung der Pentosane 225.

Untersuchung auf Feuchtigkeit 178.

unlösliche Phosphorsäure 177.

Untersuchung auf Feuchtigkeit 167.

lösliche Phosphorsäure 177. Magnesia 177.

Verseifungszahl (Köttstorfer) 390.

- Darstellung $1/_{100}$ Normal- 729.

aufgeschlossener 159.

Phosphatgips 176.

Phosphorit 167.

Kalk 177.

Sand 177. Schwefelsäure 177.

Unlösliches 177.

- Kohlensäure 167.

- Phosphorsäure 167.

Untersuchung auf Kali 159.

— Rosliche Phosphorsäure 159.

Viskosität 432.

Phosphorsäure: Berechnung aus dem gewogenen pyro-phosphorsauren Magnesium, Tabelle 796. Bestimmungsmethoden 142. wasserlösliche 142. - - massanalytisch (Urantitrierung) 142. wasserunlösliche 143. Citratmethode 145. - Molybdänmethode 143. — citratlösliche 161. gebundene, an Eisenoxyd u. Thonerde 168. Phosphorwolframsaures Natrium, Darstellung der Lösung 729. Pikrinsäure, Nachweis im Bier 556. Pikrotoxin, desgl. 556. Pimpinella anisum, mikroskop. Abbild. 302. Pisum sativum, 273. 312. Plantago lanceolata Platinchlorid, Darstellung 695.
Platin-Rückstände, Aufarbeitung 738.
Polarisation der Fette 389.
— des Rübensaftes 447. des Weines 576. Polygonum fagopyrum. mikrosk. Abbild. 270. Porosität des Bodens, Bestimmung 47. — Ermittelung der, beim Schiefer 96. Portland-Cement 110. chemisch-physikalische Prüfung 112. chemische Untersuchung 111. physikalische Prüfung 112. Porzellanerde, Zusammensetzung 103. Präcipitate (Phosphate) 169. Untersuchung auf an Eisen und Thon-erde gebundene Phosphorsäure 168. Arsen 169. citratlösliche Phosphorsäure 168. - Gesamtphosphorsäure 168. Pressfutter, Untersuchung 237. Presslinge, Untersuchung 460. Pressschlamm, Untersuchung 459. Probenstecher für Sämereien 704. Pülpe, Untersuchung 239. Puzzolan-Cement, Gewinnung 109. Pyknometer 342 Pyridinbasen als Denaturierungsmittel 506. - Nachweis im Spiritus 506.

Quarz, Bestimmung im Boden 36. Bestimmung Gestein und Verin witterungsprodukten 94. Quassiin, Nachweis im Bier 557. Quecksilberlösung nach Sachsse und Knapp, Darstellung 727. Quevenne'sche Senkwage 344.

R.

Raffinationswert des Rohzuckers 457. Raffinose, Bestimmung im Zucker 453. Landwirtschaftliche Stoffe, 2. Auflage.

Rahm, Untersuchung 373. Ranzigkeit des Futterstofffettes 206. Raphanus Rhaphanistrum, mikroskopische Abbildung 307.
Raps, mikroskopische Abbildung 280.

Rauchbeschädigung:

Nachweis der Beschädigungen durch gasige und sauere Bestandteile des Rauches 673.

chemische Untersuchung der entnommenen Pflanzenteile 684.

Beschädigung durch Ammoniak 688.

- durch Arsen 687

Asphaltdämpfe 689. Chlor 687.

Flusssäure 688.

Salzsäure 687.

Schwefelsäure und schweflige Säure 684.

Bestimmung der Asche 686.

der Gesamtmenge an Schwefelsäure und Schwefel 684.

der in Wasser löslichen Schwefelsäure, bezw. des anhängenden Flugstaubes 685

- — der Kohlensäure 686. - durch Schwefelwasserstoff 688.

Stickstoffsäuren 688.

chemische Untersuchung der Rauchgase und Brennstoffe 690.

Bestimmung des Schwefels in den Brennstoffen 692.

des flüchtigen Schwefels 693.

des Gesamtschwefels 693. - der schwefligen Säure im Rauchgas 690.

chemische Untersuchung des Bodens 689.

Probenahme 683.

Vorprüfung und Augenscheinnahme 674.
Beachtung des Grades der Erkrankung

je nach der Entfernung von der Rauchquelle 682.

des verschiedenen Grades der Ereinzelnen Baumkrankung der gattungen und Feldfrüchte 677.

herrschenden Windverhältnisse der Gegend 674.

der richtigen Zeit der Besichtigung und Probenahme 674.

- sonstiger abnormer Erscheinungen an den Gewächsen 683.

äusseren Merkmale und scheinungen der Vegetation 674.

Nachweis der Beschädigung durch Staub aller Art 694.

Rauhfutter, Untersuchung 233. Reagentien, Darstellung von Lösungen derselben 717—734.

desgl. nach Blochmann 734 Refraktometer, Anwendung 419. Reinasche, Bestimmung der 188. Reineiweiss, Bestimmung des 196. Reinheit des Zuckers 457.

52

Reinheitsquotient des Rübensaftes 448. bei der Spiritusfabrikation 488. Reis, mikroskopische Abbildung 267 Rendement des Rohzuckers 457. Rhodankaliumlösung, Darstellung der Lösung 732. Ricinus communis, mikrosk. Abbild. 306. Rindsfett 428 Rindstalg 428. Roggen, mikroskopische Abbildung 257. Roggenmehl, Nachweis im Weizenmehl 260. Rohfaser 226. Rohfett, Bestimmung 205. Rohprotein, Bestimmung 195. Rohrzucker, Bestimmung 214. — (siehe auch Zuckerfabrikation) 465. neben Invertzucker 451. Rüben, Futter-, Untersuchung 242. — Zucker-, vergl. Zuckerrüben. Rübenkraut, Untersuchung (siehe auch Obstkraut) 469. Rüböl 430. Rübsen, mikroskopische Abbildung 280. Rührwerk für Phosphorsäure-Fällungen 145. Rum 517. Rumex acetosa, mikroskop. Abbild. 312.

Rohweinstein, Untersuchung von 598. Romancement, Untersuchung von 109. Rosolsäure, Darstellung der Lösung 722. Rostpilz 324. Saccharimeter, Angaben des, nach Mitscherlich 444. nach Soleil-Düboscq 444. - Soleil-Ventzke-Scheibler 444. – — Wild 444. – — Wild-Laurent 444. Saccharin, Nachweis im Bier, Wein etc. 556, 582. Saccharometer von Balling 447. Sachsse'sche Lösung, Darstellung 727. Sägemehl, mikrosk. Nachweis 318. Sämereien, Untersuchung der 700. Beantwortung des Befundes 715. Echtheit des Samens 705. einzusendende Menge 704. Gebrauchswert 713. Keimapparate: von Goldewe und Schönjahn 709.

– von König 708.

– von Nobbe 706. von Stainer 709. - Keimbett aus Fliesspapier 708. Keimfähigkeit, Ermittelung 706. - bei Runkel- und Zuckerrüben 710. verschiedener Sämereien 712. Latitude 714. Mittelprobe 704. Probenahme 704. - Reinheit 706.

Sämereien, sonstige Bestimmungen, absolutes Gewicht 713. specifisches Gewicht 713. Volumgewicht 713. Untersuchungsheft, Einrichtung desselben 715. Säureamidstickstoff, Bestimmung 199. Salicylsäure, Nachweis im Bier, Wein etc. 555, 583. - in Milch 366. Salpeter 173. Chilisalpeter (Natronsalpeter) 173. Untersuchung auf Chlor 173.

— Feuchtigkeit 173. - Kali 175. Kalisalpeter 175.Kalk 174. Magnesia 174.
 Natron 174. - organische Stoffe 173. - Perchlorat 174. - Sand 173. Schwefelsäure 173.
Stickstoff 173. Salpetersäure, Nachweis in der Milch 361.

— Bestimmung im Wasser 613.

— im Wein 587. Salpeterstickstoff, Bestimmung 138. Salpetersuperphosphat, Untersuchung 179. Salpetrige Säure, Nachweis im Wasser 610. Salzsäure, Darstellung der Normal- 717.
Sand, Bestimmung im Boden 22.

— Trennung von Kieselsäure 32.
Sandwicke, mikroskop. Abbildung 277. Saturationsgas, Untersuchung auf Kohlen-säure, schweslige Säure und Schweselwasserstoff 464. Saubohne, mikroskop. Abbildung 274. Sauerstoff, Bestimmung im Wasser 623. Sauerstoff, Bestimmung im Wasser 623. 312. Schafwolle 696. Scheideschlamm(siehe auch Zuckerfabrikation) 459. Schimmelpilze, Prüfung auf 233. Beschreibung 327. Schlämmanalyse des Bodens 7. Schlempe (siehe auch Futtermittel) 239.
— (siehe auch Spiritusfabrikation) 494. Schlempekohle (siehe auch Zuckerfabrikation) 461. Schlösing-Wagner'sche Stickstoffbestimmung Schmelzpunkt, Bestimmung in Fetten 387. Schmieröle 432.

Entflammungspunkt 434. freie Säuren 435.

Kältepunkt 434. Mineralstoffe 436. Reibungskoefficient 433.

Schlüpfrigkeit 433.

Schmieröle, Verharzung 434. Soda, Nachweis in Milch 372. Viskosität 432. Sojabohne, mikroskop. Abbildung 277. Schmutzwasser, Untersuchung deseelben (siehe Soja hispids, 277. Sommerrübsen, " unter Wasser) 646. 282. Sonnenblumenkerne, " Schnitzel (siehe auch Futtermittel) 237. 294. (siehe auch Zuckerfahrikation) 460. Soxhlet'scher Fettbestimmungsapparat 349. Schöne'scher Schlämmapparat 10. Spaltpilze, Abbildung einiger 330. Schönjahn und Geidewe'scher Keimapparat Speisefette 386. Spektroskop. Untersuchung von Fetten 389. 709. Schotenerbse, mikroskop. Abbild. 273. Spec. Gewicht, Bestimmung m. Aräometer347. Schüttelwerk für Superphosphate 172. -- mit Pyknometer 342. . — -- -- für Thomasmehl 165. mit Schumanns Pyknometer 112. Schumann's Pyknometer 112. mit Westphal'scher Wage 343. Schwarzer Senf, mikroskopische Abbildung nach Fesca bei Kartoffeln 483. — nach Stohmann bei Kartoffeln 482. Schwefel, Bestimmung im Boden 41. Spiritusfabrikation 481. — in Brennstoffen 693. - Beurteilung des Brennereibetriebes 495. — im Harn 119. Rohstoffe 481. - Getreidearten 484. — — in den Rauchgasen 690. — Hefe 486. Schwefelsäure, Bestimmung im Boden 30. — — Kartoffeln 481. — Bestimmung in den Pflanzen 191, 192. — Maische, süsse 486. — — bei Rauchbeschädigungen 684. — im Wasser 615. — — Berechnung der nicht aufgeschlosse- Darstellung der Normal- 717. nen Stärke 487. Schwefelung des Hopfens, Nachweis 532. – – des Reinheitsquotienten 488. Schwefelwasserstoff, Bestimmung im Wasser — — — des Trebervolumens 489. - - Dextrin 487. 619, 653. Schweflige Säure, Bestimmung im Bier 554. — — Ermittelung des Verlaufes der — im Wein 581. Zuckerbildung 486. Schweinefett 422. -- - Maltose 487. Anhaltspunkte für die Beurteilung 426. - Prüfung auf unaufgeschlossene Refraktometergrade 423. Stärke 486. - Krystallisation des Stearins 423. - - Saccharometergrade 487. — Jodzahl 423. — Maische, vergorene 489. — — — Alkohol 492. Vorseifungszahl 424. Nachweis von Baumwollesaatöl nach Bechi — — Dextrin 490. — — — Diastaseprüfung 409. — — — Maltose 490 — — von Baumwollesaatöl oder fetten Olen in festen Fetten nach P. Welmanns — — — sąccharometrische Prüfung 490. — — Säure 492. — — Vergärungsgrad 490. - -- von Sesamöl nach Baudouin 425. – — Malz 486. -- - von Erdnussöl 425. — Melasse 485. -- von Phytosterin 426. Schweineschmalz, Untersuchung 422. — — Schlempe 494. — Prüfung auf Banmwollesamenöl 424. — — Wasser 481. Schultze-Ostermanns Extrakt-Tabelle 776. Spiritus 496. Untersuchung auf Ätherarten 512. Secale cereale, mikroskop. Abbild. 257. — ätherische Ole 512. Seignettesalz-Lösung, Darstellung 726. Seifenlösung, Darstellung für Härtebestim- — Aldehyd 509. mungen 730. — — Alkohol 496. Senf, schwarzer, mikroskop. Abbildung 309. - - Tabelle zur Berechnung von Alkohol 782, 788. - weisser, Senföl, Bestimmung in Cruciferensamen Bitterstoffe 514. - - Denaturierungsmittel 505. Sesam, mikroskop. Abbildung 289. — — Essenzen 512. — — Extrakt 513. Sesamol 430. Sesamum indicum, mikroskop. Abbild. 289. - Farbatoffe 514. Silbernitrat-Lösung, Darstellung 732. — — freie Säuren 510. — Furfurol 510. Silber-Rückstände, Aufarbeitung 738. - Fuselöl, Bestimmung 500. Silikatbasen, Bestimmung im Boden 18. Sinapis alba, mikroskop, Abbildung 310. — — nach Röse-Stutzer-Reitmair 500. — — qualitativen Nachweis 508. -- arvensis, 309.

52*

Spiritusfabrikation, Spiritus, Untersuch. auf:	Steinbrand, Beschreibung 322.
— — Metalle 515.	
	Steinkohlenasche, Untersuchung 193.
— — Mineralstoffe 513.	Stellaria media, mikroskop. Abbild. 311.
— Pflanzenextrakt 513.	Stickstoff, Bestimmung 132.
Säuren 510.	— Ammoniak-Stickstoff 136.
— — spec. Gewicht 496.	Destillation mit Natron oder Magnesia
— — Žucker 513.	136.
- Unterscheidung einzelner Branntwein-	mittelst Knop-Wagner'schen Azoto-
sorten 516.	meters 136.
Spörgel, mikroskop. Abbild. 317.	— — nach Schlösing 176.
Spreufege für Sämereien von Nobbe 707.	- Berechnung eines Cubikcentimeters Stick-
Stärke, Bestimmung derselben 220.	stoff nach Dietrich, Tabelle 744.
- Berechnung nach dem gewogenen Kupfer,	- Gesamt-Stickstoff 132.
Tabelle 750.	nach Kjeldahl 132.
— — aus dem spec. Gewicht bei Kartoffeln,	 Salpetersäure-Stickstoff 138.
Tabelle 781.	— — indirekte Methode (Glühverlust) 138.
- Prüfung auf unaufgeschlossene in der	— — mit dem Nitrometer 141.
Maische 486.	— — nach Kjeldahl 132.
Stärkelösung für jodometrische Arbeiten,	— — Foerster 135.
Darstellung 730.	— — Jodibaur 135.
Stärkesirup und Stärkezucker 466.	— — Reduktionsmethode zu Ammoniak 139.
- Untersuchung auf Asche 469.	— — nach Böttcher 140.
— — Dextrin 467.	— — — Schmidt 141.
— — Traubenzucker 467.	— — — Ulsch 141.
— — vergärbare Stoffe 467.	— — Reduktion zu Stickoxyd (Schlösing-
Wasser 466.	Wagner) 138.
— wasserunlösliche Stoffe 469.	Stoffwechselprodukte, Bestimmung 120.
Stärkezuckeressig 522.	Stroh, siehe "Einstreumittel".
Stainer'scher Keimapparat 709.	Strontianit, Untersuchung 100.
Stallmist 121.	Strontiansaccharat, Untersuchung 458.
· -	
- Berechnung der Resultate auf ursprüng-	Süssweine 597.
lichen Stallmist 125.	Superphosphat 171.
— Jauche 128.	- Untersuchung auf citratlösliche Phosphor-
- Probenahme 121.	säure 172.
 Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit 	— — Feuchtigkeit 173.
123.	- Gesamtphosphorsäure 173.
— — Ammoniak, flüchtiges 123.	— — Stickstoff 171.
— — gebundenes 123.	 — wasserlösliche Phosphorsäure 172.
— Gesamtstickstoff 123.	Superphosphatgips 176.
— — Salpetersäure 123.	- Untersuchung auf Feuchtigkeit 178.
— — Salpetelsäure 123. — — Schwefelsäure 124.	— Kalk 177.
— Schweielsaure 124.	
Trockenrückstand 124.	— — lösliche Phosphorsäure 177.
— — Asche und deren Bestandteile 125.	— — <u>Magnesia</u> 177.
— — — Chlor 124.	— — Sand 177.
— — Feuchtigkeit 124.	— — Schwefelsäure 177.
— — Kohlensäure 124.	— — unlösliche Phosphorsäure 177.
— — Phosphorsäure 124.	— — Unlösliches 177.
— — — Schwefel 124.	Sirupe, Untersuchung in der Zuckerfabrika
— — Schwefelsäure 124.	tion 450.
— des festen Anteiles 125.	— als Nahrungsmittel, siehe "Obstkraut".
— Asche und deren Bestandteile 125.	— ale mainungemittel, elene "Obstataut.
— — Schwefel 125.	T.
— Stickstoff 125.	
— — Wasser 125.	Tabelle für Atomgewichte der Elemente
— — des natürlichen Stallmistes auf Ge-	801.
samtstickstoff 127.	– für Faktoren zur Berechnung der ge-
- Verarbeitung der Probe 122.	suchten Substanz aus der gefundenen
Stallmist, Einstreu- und Konservierungs-	802.
mittel 128.	Tabellen (Hülfs-):
Stammwürze 550.	I a. u. 1 b. Zur Berechnung der Koh-
Stammwürze 550. Stammer'sches Farbenmass 456.	Ia. u. 1b. Zur Berechnung der Koh- lensäure für den Scheibler schen
Stammwürze 550.	I a. u. 1 b. Zur Berechnung der Koh-

- II. für die Gewichte eines Kubikcentimeters Stickstoff nach Dietrich
- III. für die Bestimmung der Dextrose nach Meisel-Allihn 746.
- IV. für die Bestimmung des Invertzuckers nach Meisel 748.
- V. für die Bestimmung der Maltose nach Wein 749.
- VI. für die Bestimmung des Stärkemehles und Dextrines nach Wein **750.**
- VII. für die Bestimmung des Milchzuckers nach Soxhlet 752.
- VIII. für die Bestimmung der einzelnen Zuckerarten mit Fehling'scher Lösung nach Kjeldahl 753.
 - IX. Korrektionstabelle für die Laktodensimetergrade zur Berechnung des Trockensubstanzgehaltes aus dem spec. Gewicht:

für ganze Milch 760.

- für abgerahmte Milch 760.
- X. für die Fettbestimmung n. Soxhlet:

für ganze Milch 762.

für abgerahmte Milch 763. XI. für die Fettbestimmung der Milch nach Tollens und Schmidt 764.

XII. für die Reduktion der specifischen Gewichte auf Saccharometerprozente nach Balling 765.

XIII. für vergleichende Angaben zwischen spec. Gewicht, Graden Brix und Beaumé 770.

XIV. für den Extraktgehalt n. Schultze-Ostermann 776.

XV. für die Berechnung des Stärkemehl- und Trockensubstanzgehaltes der Kartoffeln aus dem spec. Gewicht nach Märcker u. Morgen 781.

XVI. für die Bestimmung des Alkohols aus dem specifischen Gewicht nach Hehner 782.

XVII. für die Ermittelung des Alkoholgehaltes nach K. Windisch 788.

XVIII. (zur Ermittelung der Zahl E, welche für die Wahl der bei der Extraktbestimmung des Weines anzuwendenden Verfahrens massgebend ist) 790.

XIX. für vergleichende Angaben verschiedener Mostwagen 795.

XX. für die Berechnung des Phosphorsäuregehaltes der Düngemittel aus dem gewogenen phosphorsauren Magnesium 796.

Talg, Nachweis im Bienenwachs 440. Teeröl, Nachweis in Olen **436**.

als Denaturierungsmittel 507.

Terpentinöl als Denaturierungsmittel 507,509. 🛚 Thlapsi arvense, mikroskop. Abbild. 314.

Thomasphosphatmehl 160.

Untersuchung auf Eisen 164.

— Feinmehl 164. — — Kalk 164.

— — Kieselsäure 164.

— — Kohlensäure 164. — — Magnesia 164.

— — Mangan 164.

— Phosphorskure 160.

 — Schwefel 164. — — specifisches Gewicht 164.

- Verfälschungen, Nachweis ders. 165. Thon 102.

Beurteilung desselben 108.

Untersuchung auf Eisenoxydul 108.

— Kohlensäure 102.

— sämtliche Bestandteile 103.

— — Wasser 102.

- Bestimmung im Boden 20. — Berechnung der Analyse 104.

— Beurteilung fenerfester Thone 105.

plastischer 103.

Schwerschmelzbarkeit 104.

Thonerde, Bestimmung neben Eisenoxyd 26. Tierische Fette 428.

Torfasche, Untersuchung 193. Torfstreu, siehe "Einstreumittel". Traubenzucker, Bestimmung 213.

- Berechnung aus dem gewogenen Kupfer, Tabelle 746.

Treber, Untersuchung (s. a. Futtermittel) 239. Trester, Untersuchung (s. a. Futtermittel) 239. Tresterbranntwein 517.

Trinkwasser, Untersuchung desselben (siehe unter Wasser) 599.

Triticum vulgare, mikroskop. Abbild. 259.

Unkrauteamen, mikroskop. Nachweis 307. Untergrund im Boden 2.

Uranlösung, Darstellung titrierter 722.

- Verwendung zur Bestimmung der Phosphorsäure 142.

Uranrückstände, Aufarbeitung 739.

Veraschen von Brennstoffen, pflanzlichen und tierischen Stoffen 187, 191.

 mit Barythydrat 191. mit Sauerstoffgas 187.

- mit verschiedenen Zusätzen 187.

- ohne Zusätze 186.

Verdauung, künstliche der Nh-Substanz 203.

– künstliche der Kohlenhydrate 223. Verdunstungsfähigkeit des Bodens, Bestimmung 57.

Vergärungsgrad der Bierwürze, Bestimmung 550.

- der Maische 490.

Verharzung der Fette, Bestimmung der 434.

Verwitterbarkeit, Bestimmung 96. Wasser, Trinkwasser, Untersuchung auf: Verwitterungsprodukte, Untersuchung der 93. Chlor 615. Vicia faba major, mikroskop. Abbild. 274. - Eisen 619. Vicia villosa, — — Geruch 601. Vichsalz, Untersuchung 178.
Viskosität der Öle, Bestimmung 432.
— der Schmiermittel, Bestimmung 432. - - Geschmack 601. Glühverlust 605. - - Härte 621. — — bleibende oder permanente 621. — — Gesamt- 621 — des Bieres, Bestimmung 554. Vogelmiere, mikroskopische Abbildung 311. - Gesamt- 621. Volumgewicht, Bestimmung des vom Boden - - Kalk 619. — — Kohlensäure 616. — — freie 616. — — Gesamt- 616. — — halbgebunden 616. Wachs (siehe Bienenwachs) 438. — — Magnesia 619. Oxydierbarkeit (organische Stoffe) 606. Wachtelweizen, mikroskop. Abbildung 316. Walnuss, 303. Wärmeabsorption d. Bodens, Bestimmung 64. — — — in alkal. Lösung 607. — — in saurer Lösung 607. Wärmeleitungsvermögen des Bodens, Be-stimmung 65.
Wasser 599 bis 672.
— Schmutzwässer 646. - Alkalinität 651. - — Ammoniak 653. - - Chlor 655. — — Thonerde 619. — Trübung 601.

— mikroskop. Untersuchung 628.

— bakteriologische Untersuchung 636. - Eiweissverbindungen 654. – Gärversuch 656. Haltbarkeit 656. Nährgelatine, Darstellung 636.
Plattenkulturen 637. - Untersuchung auf Kohlenstoff, organischen 652. – — — Mineralstoffe, gelöste 651. – — — suspendierte 651. — direkte mikroskop. Prüfung 628.
— Crenothrix , , 633. — — pflanzliche Organismen 629. — — organische Stoffe, gelöste 651. — — suspendierte 651. — — tierische Organismen 629 und 630.
— — Färhung 601 - - Oxydierbarkeit 652. - Färbung 601. – – Salpetersäure 654. – – salpetrige Säure 654. – die Verunreinigung der Gewässer durch Schmutzwässer, Nachweisung 662. Schädlichkeit — — Schwefelwasserstoff 653. - - Stärke 655. - Leuchtgasbestandteile 627. - - Stickstoff, organische gelöste 654. Auswurfstoffe 525. - — — — suspe - — — Zucker 654. - suspendierte 654. - Schädlichkeit für das Grund- bezw. Brunnenwasser 672. für den Boden 669. - mikroskopische und bakteriologische Untersuchung 657. durch Auswaschung der Pflanzennähr-– — Beggiatoa alba, mikrosk. Abbild. 658. stoffe 670. - Leptomitus lacteus, " Verschlammung 669. 661. Zuführung abnormer und giftiger Stoffe 670. - Probenahme 646. - äusseres Ansehen 649. - — Farbe 549. - für die Fischzucht 663. — — für die Pflanzen 671. - -- Geruch 549. - für die Viehzucht 668. Reaktion 549. - Trinkwasser 599. für gewerbliche Zwecke 669.
 Wasseraufsaugungsvermögen des Angabe für einen hygienischen Andes Bodens, forderungen entsprechenden Brunnen Bestimmung des 56. Wasser-Bestimmungen: - im Boden, chemisch gebundenes (Glüh-- Beurteilung des Wassers 639. – – für gewerbliche Zwecke 639. – – für technische Zwecke 639. verlust) 15. hygroskopisches 15. - - als Trinkwasser 640. - in der Butter 408. im Grün- und Rauhfutter 234. im Honig 474. Untersuchung auf Abdampfrückstand 605. - Ammoniak 608. - im Kalk und Cement 107.

Wolle: Wasser-Bestimmungen: Wollfaser u. Schmutz (Bestimmung von Asche, Kohlensäure, Sand, Schwefel, Stickstoff u. Wasserstoff in derselim Mergel und Kalkstein 98. in der Milch 357. im Moorboden 83. ben) 698. Wollfett (in Äther lösliches) 697. im Sauerfutter 237. Schlempe, Pülpe, Trestern etc. 239. Melasse, Trebern, - in Wollschweiss (in Wasser löslicher) 697. (Ammoniak, Asche, Kohlensäure, Stick-stoff u. Trockensubstanz darin) 697. in Sirupen 466. im Thon 102. Wollny's Refraktometer 419. - in Torfstreu, Stroh etc. 129. Wollstaub als Düngemittel 153. Wurzelgewächsen, Kartoffeln --- in Untersuchung auf Asche 154. Rüben 243. - Feuchtigkeit 154. in Zuckersäften 454. - Phosphorsäure 154. u. Berechnung im Stallmist 125. -- - Sand 154. Wasserkalk, Untersuchung 109. - Stickstoff 153. Wasserkapacität des Bodens, Bestimmung 51. Wurzelgewächse, Untersuchung 242. Wegerich, mikroskop. Abbildung 312. Wein 565. - Untersuchung auf Asche 570. Xanthin und Xanthinkörper, Vorkommen und - Chlor 585 Bestimmung 197. Extrakt 568. — — Farbstoffe 577. — — flüchtige Säure 571. — freie Säure 571.

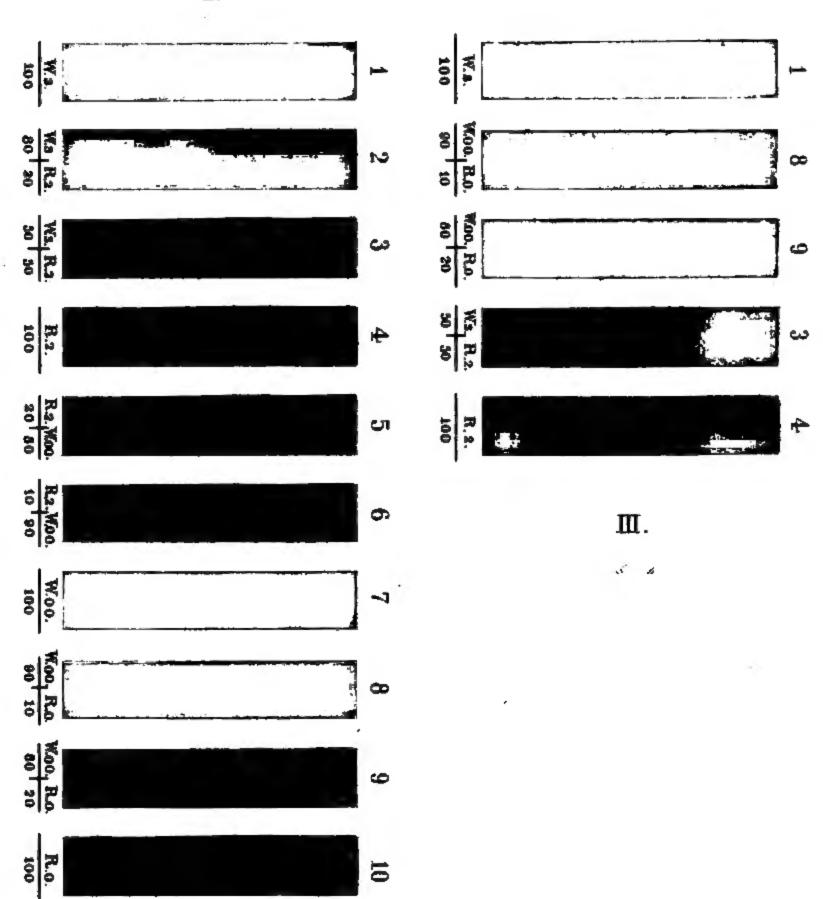
— freie Weinsäure 580.

— Gesamtsäure 571.

— Glycerin 573. Zea Mais, mikrosk. Abbild. 269. Ziegelerde, Untersuchung 106 Zink, Bestimmung im Boden 44. — in den Pflanzen 190.

Zinkjodidstärkelösung, Darstellung 730.

Zucker, Bestimmung 210. - Phosphorsäure 586. - Polarisation 576. Saccharin 582 Dextrin 215. - Salicylsäure 583 Dextrose 210 u. 213. - Invertzucker 210 u. 214. — — Schwefelsäure 570. spec. Gewicht 567. Weingeist 568. Maltose 210 u. 214. Milchzucker 210. Weinstein 580. Rohrzucker 214 u. 215. Zucker 574. Traubenzucker 213. Bestimmung im Rübensaft durch Polari-sation 447. Beurteilung des, nach der Analyse 590. Krankheiten 596. Rohstoffe, Untersuchung derselben 560. in der Rübe nach der Alkohol-Me-Most 561. thode 443. Obst--und Beerenfrüchte 560. nach der Wassermethode 446. - im Rohzucker 450. - Weintrauben 560. - in sonstigen Stoffen (vergl. die Be-Weinessig, Unterscheidung 522. zeichnung hierfür). Weinhefe oder Rohweinstein, Untersuchung Zuckercouleur, Untersuchung 469. Zuckerfabrikation 443. Weinstein, Bestimmung im Wein 580. Abfalllauge 450 Weizen, mikroskopische Untersuchung 259. — als Düngemittel 461. Nachweis des Ölens 249. - Kali 462. Backfähigkeit 247. - Stickstoff 462. Westphal'sche Wage 343. Absüsswässer 450. ausgelaugte Schnitzel, Presslinge 460. Welmann'sche Reaktion 424. Windenknöterich, mikroskop. Abbildung 315. Dicksaft u. Dünnsaft 450. Winterraps, Untersuchung auf Asche 455. Wolle (Schafwolle), Untersuchung derselben Ausbeute (Rendement) 457. Farbe 455. Raffinose 453. Durchschnittsprobe f. d. Untersuchung 696. - Feuchtigkeit 697. - Probenahme am Tier 696. Reinheit 457. Rohrzucker neben Invertzucker 451. - Seifen, in Alkohol lösliche u. schwer-Wasser 454. lösliche 698.



Paul et Franz Bereike pinzerant.

W.A.Megn lith...

J

Е

. • • .

- Wie kann der Landwirt den Stickstoffvorrat in seiner Wirtschaft erhalten und vermehren? Preisgekrönte Arbeit von Dr. J. König, Professor, Vor-steher der agrik.-chem. Versuchs-Station Münster 1. W. Dritte Auslage, neubearbeitet in Gemeinschaft mit Dr. E. HASELHOFF. Preis 3 M. 50 Pf.
- Die Kalidungung in ihrem Wert für die Erhöhung und Verbilligung der landwirtschaftlichen Produktion. Von Dr. Max Makreker, Geh. Regierungsrat, o. ö. Professor für Agrikulturchemie an der Universität Halle a. S. Zweite Auflage. Gebunden, Preis 4 M.
- Die Stickstoffdüngung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen. Von Dr. PAUL WAGNER, stadt, unter Mitwirkung von Dr. R. Dorsch, Assistent an der Versuchs-Station Darmstadt. Preis 6 M.
- Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiet der Agrikulturchemie. Prof. in Munzehnter Jahrgang. (Das Jahr 1896.) Herausgegeben von A. Hilger, Hofrat und Prof. in München, und Dr. Th. Dietrich, Prof. in Marburg. Preis 2 Neue Preis 26 M.
- Jahrbuch der agrik.-chem. Versuchs-Station der Landwirtschaftskammer der Provinz Sachsen zu Halle a. S. Herausgegeben von Dr. M. MAERCKER, Geh. Reg.-Rat, o. ö. Professor in Halle. I. Jahrgang. 1896.

 Mit 3 Lichtdrucktafeln. Preis 5 M. II. Jahrgang. 1896.
- Herausge-Mitteilungen des landw. Institutes der Universität Leipzig. HerausgeDr. W. Kirchner, Geh. Hofrat, o. ö. Professor und Direktor des landw. Institutes. I. Heft. Mit
 8 Tafeln.
- Grundriss der Gesteins- und Bodenkunde zum Gebrauch an landwirtschaftlichen Dr. H. Gruner, Professor in Berlin.

 Handbuch des Getreidebaues.

 Sorten und Anban. Bearbeitet von Dr. H. Werner, Professor in Poppelsdorf. II. Band: Mit 10 Kupferdrucktafein.

 Bearbeitet von Dr. H. Werner, Professor in Poppelsdorf. Zwei starke Bände. Gebunden, Preis 20 M.
- Von Dr. Hugo Werner, Professor in Berlin. Zweite, neu bearbeitete Auflage. Mit 79 Textabbildungen. Gebunden, Preis 10 M. Handbuch des Futterbaues.
- Handbuch für die Praxis von Dr. E. WOLLNY, Professor in Gebunden, Preis 20 M. Saat und Pflege der landw. Kulturpflanzen.
 München. Mit Textabbildungen.
- Lehrbuch der Pflanzenphysiologie mit besonderer Berücksichtigung der landw.

 Berlin. Zweite Auflage. Mit 57 Textabbildungen. Gebunden, Preis 6 M.
- Handbuch der Pflanzenkrankheiten.

 Krankheiten. Mit 19 Tafeln und 61 Textabbildungen.

 Von Dr. P. Sorauer in Proskau. Zweite Auflage. I. Teil: Die nicht parasitären Gebunden, Preis 20 M. II. Teil: Die parasitären Krankheiten. Mit 18 Tafeln und 21 Textabbildungen. Geb., Preis 14 M-
- Für praktische Landwirte dargestellt von Dr. C. Keller, Professor in Zürich. Mit 18 Textab-Preis 4 M. Vererbungslehre und Tierzucht. bildungen.
- undriss der vergleichenden Histologie der Von Dr. W. Ellenberger, Professor in Dresden. Mit 378 Abbildungen. Haussäugetiere. der Gebunden, Preis 7 M.
- Die landw. Futtermittel.
- e landw. Futtermittel. Handbuch für Tlerzüchter und Tierhalter. Von Dr. E. Portr. Professor in München. Gebunden, Preis 15 M.

 e Rinderzucht. Körperbau, Schläge, Züchtung, Haltung und Nutzung des Rindes. Praktisches Handbuch von Dr. H. Werner, Professor an der Kgl. landw. Mit Textabbildungen und 136 Tafeln mit Rinderporträts. Die Rinderzucht. Gebunden, Preis 20 M.
- Von Dr. G. Pusch, Professor in Dresden. Mit 327 Textabbildungen. Gebunden, Preis 10 M. Die Beurteilungslehre des Rindes. Rassen, Züchtung und Haltung des Pferdes. Dritte-durchgesehene Auflage. Mit 101 Textabbildungen und Gebunden, Preis 16 M. Schwarznecker's Pferdezucht. 40 Rassebildern.
- Von Graf Lehndorff-Graditz. Mit 8 Tafeln und 26 Textabbildungen. Vierte Auflage. Gebunden, Preis 12 M. Handbuch für Pferdezüchter.
- Dritte, neubearbeitete Auflage. Mit Abbildungen im Text und 40 Rassebildern. Gebunden, Preis 12 M. Mentzel's Schafzucht. neubearbeitete Auflage. Mit Abbildungen im Text assebildern. Gebunden, Preis 12 M. Vierte, neubearbei und 89 Rassebildern. Rohde's Schweinezucht.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.